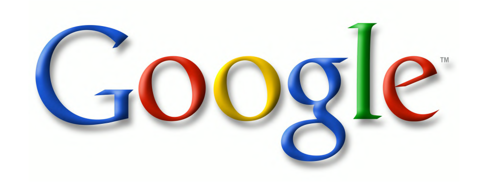




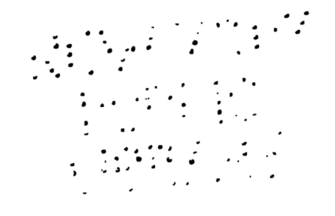
ANNALES

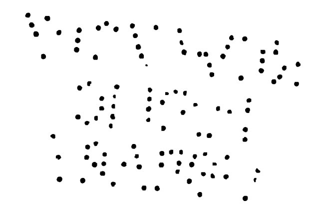
DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1859.





PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
rue du Jardinet, 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, DE SENARMONT,

AVEC

UNE REVUE DES TRAVAUX DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE

Publiés à l'étranger;

PAR MM. WURTZ ET VERDET.

TROISIÈME SÉRIE. — TOME LVII.

PARIS,
VICTOR MASSON, LIBRAIRE,
PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
RUE DU JARDINET, N° 12.

1859.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

MÉMOIRE SUR L'ÉLECTRICITÉ DES TOURMALINES;

PAR M. J.-M. GAUGAIN.

Ce Mémoire a été divisé en six paragraphes.

Le § Ier contient l'exposition des faits généraux; les cinq autres paragraphes sont consacrés à la démonstration des propositions suivantes :

§ II. Lorsqu'on réunit par leurs pôles de même nom un nombre quelconque de tourmalines, on obtient une batterie qui, dans des circonstances données, développe une quantité d'électricité précisément égale à la somme des quantités que produiraient, dans les mêmes circonstances, les tourmalines associées, si elles agissaient isolément.

§ III. Quand on superpose plusieurs prismes de même section, la quantité d'électricité produite par la pile qui résulte de cette superposition est simplement égale à la quantité que fournirait l'un quelconque des prismes employés.

§ IV. La quantité d'électricité développée par un prisme unique est proportionnelle à sa section et indépendante de sa longueur.

§ V. La quantité d'électricité que développe une tourmaline, lorsque sa température s'abaisse d'un nombre de degrés déterminé, est indépendante du temps que le refroidissement met à s'opérer.

§ VI. La quantité d'électricité que produit une tourmaline, lorsque sa température s'élève d'un nombre donné de degrés, est précisément la même que celle qui résulterait d'un abaissement de température égal.

Ces diverses lois ont déjà été énoncées dans les communications que j'ai adressées à l'Académie des Sciences en 1856 et en 1857 (*voir* les *Comptes rendus*, t. XLII, p. 1264; t. XLIII, p. 916 et 1122, et t. XLIV, p. 628); mais je publie ici pour la première fois la description des appareils et les résultats numériques des expériences.

§ Ier. — *Faits généraux.*

De nombreuses recherches ont été faites sur les propriétés électriques des tourmalines; mais les physiciens qui se sont occupés de ce sujet ont en général opéré sur des cristaux qui n'avaient pas de communication avec le sol, et il résulte de cette circonstance qu'ils n'ont mis en évidence qu'une très-petite partie de l'électricité que les tourmalines sont susceptibles de développer.

On sait que la tourmaline devient électrique quand on la refroidit ou qu'on l'échauffe entre certaines limites de température; nous allons d'abord nous occuper du développement d'électricité qui accompagne le refroidissement. Le mode d'expérimentation que j'ai adopté est très-simple : je suspends à deux supports isolants la tourmaline que je veux étudier, au moyen de deux fils de platine ou de cuivre enroulés sur les extrémités du cristal; puis, après avoir mis l'un de ces fils en communication avec un électroscope à feuilles d'or ordinaire, et l'autre fil en communication avec le sol, j'échauffe d'une manière quelconque la tourmaline et la laisse ensuite refroidir à l'air libre. Si le cristal mis en expérience a été porté à une température très-élevée, les feuilles d'or restent immobiles pendant quelques instants; mais dès que la température de la tourmaline s'est abaissée au-dessous d'une certaine limite, elles commencent à diver-

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1859.

plus limpides étaient ceux qui donnaient les effets les plus marqués. M. Becquerel, dans un de ses Mémoires sur la pyro-électricité (*Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. XXXVII, p. 10), a exprimé l'opinion que la tourmaline ne laisse point échapper d'électricité, ni n'en prend aux corps environnants, et il fonde cette manière de voir sur ce fait, qu'il n'a pu parvenir à charger un excellent condensateur de Volta au moyen d'une tourmaline dont il élevait la température. On ne réussit pas, en effet, à charger d'une quantité un peu notable d'électricité un condensateur même excellent, lorsqu'on se borne à mettre l'un des pôles de la tourmaline en rapport avec l'un des plateaux du condensateur; mais on parvient aisément à charger non-seulement un condensateur de Volta, mais même un condensateur à lame isolante de verre (un carreau fulminant), lorsqu'on met les deux pôles en communication respective avec les deux plateaux : on peut même, au moyen d'une combinaison qui sera indiquée plus loin, obtenir des charges assez fortes pour produire des étincelles de 2 à 3 millimètres.

Quand on opère sur une tourmaline isolée, on ne trouve d'électricité sensible qu'aux deux pôles : toute la région moyenne du cristal paraît être à l'état naturel; les choses se passent différemment quand on établit une communication entre la tourmaline et le sol. Si l'on met une tourmaline en rapport avec un électroscope au moyen d'un fil métallique enroulé sur le milieu du cristal, on n'observe pendant le refroidissement aucun signe d'électricité, tant que la tourmaline reste isolée; mais il suffit de toucher avec la main l'un ou l'autre de ses pôles, pour charger à volonté l'électroscope d'électricité vitrée ou d'électricité résineuse.

Nous avons vu plus haut que la tourmaline acquérait une conductibilité très-notable lorsqu'elle était fortement échauffée, mais qu'à la température ordinaire elle pouvait être considérée comme parfaitement isolante. Cela n'est

vrai qu'autant que la surface de la pierre est complétement sèche; la tourmaline jouit, comme le verre, de la propriété d'attirer l'humidité de l'atmosphère, et il résulte de cette action hygrométrique que dans certaines circonstances la conductibilité de la pierre paraît être assez forte, même à la température ordinaire.

L'action que la tourmaline exerce sur l'humidité de l'air peut être modifiée par des moyens très-simples, de telle façon qu'un cristal donné peut se conduire tantôt comme un corps conducteur et tantôt comme un isolant parfait, sans que la température varie et sans qu'il y ait rien de changé dans l'état hygométrique de l'air ambiant. Si l'on prend un cristal de tourmaline qui ait été rendu isolant (nous verrons tout à l'heure par quel moyen) et qu'on mette ses deux pôles en communication, l'un avec le sol et l'autre avec l'électroscope à feuilles d'or, cette communication n'empêchera pas l'électroscope de recevoir et de conserver les charges qu'on pourra lui transmettre; mais si, après avoir constaté au moyen de ce fait que l'échantillon de tourmaline sur lequel on opère est dépourvu de conductibilité, on le porte pendant quelques minutes seulement à une température de 4 à 500 degrés et qu'on le laisse refroidir, on trouve, après le refroidissement, qu'il n'est plus possible de charger l'électroscope, à moins que l'air qui enveloppe la tourmaline ne soit complétement dépourvu d'humidité. La tourmaline se conduit comme un bon conducteur, parce qu'elle est devenue très-fortement hygrométrique; pour la rendre de nouveau isolante, il suffit de la laver avec de l'eau pure ou de l'eau ordinaire, et de la faire sécher ensuite à une température qui ne dépasse pas 150 degrés.

Les faits que je viens d'exposer s'expliquent de la manière la plus simple, en admettant que la tourmaline est altérée à une haute température et que, par suite de cette altération, une nouvelle substance éminemment hygrométrique vient envelopper la surface. On comprend très-bien, à ce

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1859.



support qui communique avec le sol. (*Voir* la *Pl. 1*, à la fin du Mémoire.)

Pour échauffer constamment de la même manière les tourmalines mises en expérience, je me sers d'une petite étuve en cuivre, dont la température est indiquée par un thermomètre centigrade; ce thermomètre a été maintenu à 150 degrés dans toutes les expériences dont je vais parler. Il n'est pas certain, à vrai dire, que les tourmalines et le thermomètre, bien que placés dans la même étuve, soient rigoureusement à la même température; mais le but qu'on se propose n'est pas de déterminer avec précision la température des cristaux : on veut seulement qu'elle reste la même dans toutes les expériences; et comme les tourmalines et le thermomètre conservent toujours les mêmes positions par rapport à l'enceinte, il est évident que si la température du thermomètre est invariable, il doit en être de même de celle des tourmalines.

Il serait impossible de maintenir le thermomètre constamment à un point fixe, tel que 150 degrés; mais on peut s'arranger pour que sa température oscille de quelques degrés seulement au-dessus ou au-dessous d'une limite fixée. Pour atteindre ce but, je place la lampe à alcool destinée à échauffer l'étuve sur un support qui permet de l'élever ou de l'abaisser à volonté, et je l'approche ou l'éloigne du fond de l'étuve d'après les indications du thermomètre dont j'observe continuellement la marche.

La durée du séjour des tourmalines dans l'étuve doit évidemment dépendre de leur volume : j'ai reconnu que les petits chapelets de cristaux qui ont été décrits tout à l'heure étaient aussi complétement échauffés qu'ils pouvaient l'être, lorsqu'ils avaient été maintenus dans l'étuve pendant quinze minutes de temps, comptées à partir de l'instant où la température du thermomètre était devenue sensiblement stationnaire; la durée de l'échauffement a donc été fixée pour toutes les expériences à quinze minutes.

Si, après avoir échauffé dans une étuve les tourmalines sur lesquelles on veut opérer, on était obligé de les déplacer pour les mettre en rapport avec l'électroscope, il est clair que le refroidissement commencerait avant qu'on eût fini de disposer l'expérience, et qu'on laisserait échapper une partie de l'électricité qu'on se propose de mesurer. Pour éviter cette perte, je commence par mettre les tourmalines en rapport d'une part avec l'électroscope et de l'autre avec le sol, et je ne les dérange point pendant toute la durée des expériences; c'est l'étuve seule que je déplace : cette étuve a été construite de telle façon, qu'on peut la démonter et l'enlever en quelques secondes, quand l'échauffement des tourmalines est complet. (*Voir* à la fin du Mémoire l'explication des figures.)

L'électromètre dont je me suis servi pour mesurer l'électricité développée n'est pas autre chose, comme je l'ai dit plus haut, qu'un électroscope à feuilles d'or ordinaire ; mais l'usage que j'en ai fait est, je crois, nouveau : je l'ai employé, comme on emploie depuis longtemps la bouteille de Lane pour mesurer la quantité d'électricité fournie par une machine ordinaire. Dans les expériences dont je vais rendre compte, la boule de décharge a été placée de telle manière, que le plus grand écartement des feuilles d'or ne pouvait pas dépasser 20 millimètres; lorsqu'on cherche à éviter les pertes par l'air et les supports, il convient de diminuer autant que possible la tension, et par conséquent de rapprocher du centre de l'électroscope la boule de décharge.

Je crois devoir signaler ici une petite difficulté que présente dans l'exécution le procédé que je viens d'indiquer; est indispensable que la feuille d'or qui vient toucher la le de décharge retombe sur-le-champ après avoir été à l'état naturel. Si elle s'attache à la boule, toute éveloppe pendant le temps de l'adhésure, et par conséquent toute expé-

rience dans le cours de laquelle la feuille d'or vient à coller à la boule de décharge est une expérience à recommencer : j'ai eu quelque peine à empêcher cette adhérence de se produire, et le meilleur moyen que j'aie trouvé pour la prévenir a été de chauffer très-fortement les boules dont je me servais avant de les mettre en place.

Mon électroscope est enfermé sous une double cage de verre dont les dispositions sont à fort peu près celles de M. Pouillet.

Quand on veut mesurer la quantité d'électricité développée dans des circonstances déterminées, il arrive ordinairement qu'après avoir obtenu un certain nombre de décharges, on obtient encore à la fin de l'expérience une certaine quantité d'électricité qui suffit pour faire diverger les feuilles d'or, sans qu'elles s'écartent assez pour toucher la boule de décharge ; j'ai évalué cette fraction de charge en admettant que la quantité d'électricité qui produit la divergence est proportionnelle à l'angle d'écartement. Ainsi la boule étant placée de telle sorte, que la décharge s'effectue lorsque la distance entre les extrémités des feuilles d'or est de 20 millimètres, j'ai estimé à 0,5 charge la quantité d'électricité qui donnait un écartement de 9 à 10 millimètres.

Voici maintenant les résultats qui ont été fournis par l'une des nombreuses séries d'expériences que j'ai exécutées :

Expérience n° 1. — Groupes 1 et 4 réunis de manière à former une batterie de 8 cristaux	18,9 charges.
Expérience n° 2. — Groupes 1, 4, 5, 6, 7 et 8 réunis de manière à former une batterie de 24 cristaux	57,6 »
Expérience n° 3. — Groupes 7 et 8	25,7 »
Expérience n° 4. — Groupes 1, 4, 5, 6, 7 et 8	58,5 »

EXPÉRIENCE n° 5. — Groupes 5 et 6........	17,4	charges.
EXPÉRIENCE n° 6. — Groupes 1, 4, 5, 6, 7 et 8..............................	60,6	»
EXPÉRIENCE n° 7. — Groupes 1 et 4........	18,6	»

Les expériences n°s 2, 4 et 6 exécutées sur la batterie de 24 cristaux, donnent pour cette batterie une moyenne de....	58,9	charges.
Les expériences n°s 1 et 7, relatives aux groupes 1 et 4, fournissent une moyenne de......................	18,7	»
Les groupes 7 et 8 ont donné (expérience n° 3)......................	25,7	»
Les groupes 5 et 6 ont donné (expérience n° 5)......................	17,4	»
La somme de ces trois quantités est...	61,8	»

La différence entre cette somme et le nombre des charges fournies par les 24 cristaux réunis en une seule batterie est de 2,9 charges, $\frac{1}{21}$ environ de la quantité totale d'électricité produite par les 24 cristaux; cette différence n'est pas extrêmement considérable. Cependant elle ne peut pas provenir de l'imperfection du procédé de mesure que j'ai employé, parce que des différences de même sens et presque de même grandeur se sont produites dans toutes les séries d'expériences que j'ai exécutées sur le même plan. Ces différences proviennent de ce que la conductibilité des tourmalines n'est pas tout à fait nulle pour des températures comprises entre 20 et 150 degrés, et de ce que la perte résultant de cette conductibilité est plus considérable dans le cas où les six groupes sont mis en expérience que dans le cas où l'on en réunit deux à la fois seulement; je me suis assuré de ce fait en déterminant par des observations directes les quantités d'électricité perdues dans l'un ou l'autre cas. Je m'abstiens de

rapporter ici les expériences relatives à cette détermination, parce qu'elles sont minutieuses et prendraient trop de place.

§ III. — *Piles de tension.*

Après avoir étudié les batteries *de quantité*, j'ai essayé de former des piles *de tension;* pour cela, j'ai pris des prismes de tourmaline dont la section était la même, et je les ai superposés, en ayant soin de mettre en contact les pôles de noms contraires. J'ai trouvé qu'en général une pile construite de cette manière développe, dans des conditions déterminées, un peu plus d'électricité que n'en fournirait dans les mêmes conditions chacun des prismes qui la composent; mais l'examen des résultats fait voir que la différence des quantités d'électricité obtenues tient uniquement à la différence des pertes éprouvées, et en conséquence on peut admettre, qu'abstraction faite de toute déperdition, une pile de tourmalines superposées développe exactement la même quantité d'électricité que l'un quelconque des éléments qui servent à la former.

Je citerai seulement une des expériences qui m'ont servi à établir ce fait; elle a été exécutée au moyen de deux prismes dont la section commune avait $15^{mm},7$ de largeur et $16^{mm},5$ de hauteur : ils provenaient tous deux d'un prisme de 66 millimètres de longueur, qui avait été brisé par accident. Le plus long des tronçons avait environ 34 millimètres de largeur, le plus court 32; ces deux prismes ont été portés ensemble ou séparément à la température de 200 degrés au moyen de l'étuve dont j'ai parlé plus haut; on les a maintenus pendant une heure entière à cette température avant de procéder au refroidissement.

1re Observation. — Les deux prismes superposés ont fourni....................	47,5 charges.
2e Observation. — Le prisme de 34 millimètres seul a donné..................	45,6 »
3e Observation. — Le même prisme.......	45,8 »
4e Observation. — Les deux prismes superposés ont fourni......................	46,9 »
Moyenne pour les deux prismes superposés..	47,2 »
Moyenne pour le prisme de 34 millimètres seul	45,7 »
Différence.........	1,5 »

Comme je l'ai dit plus haut, cette différence peu considérable provient de ce que la déperdition est moins grande dans le cas de deux prismes superposés que dans le cas d'un prisme seul.

§ IV. — *Influence de la section et de la longueur.*

D'après ce qui vient d'être dit sur les batteries de *quantité* et de *tension*, il est aisé de prévoir quelles relations doivent exister entre les dimensions d'une tourmaline et la quantité d'électricité qu'elle peut produire. D'abord un prisme de section n pouvant être considéré comme le résultat de la juxtaposition de n prismes de section 1, il résulte de la loi établie pour les batteries de quantité, qu'une tourmaline de section n doit fournir n fois la quantité d'électricité qui serait produite par une tourmaline de section 1 : en d'autres termes, la quantité d'électricité développée par un prisme doit être proportionnelle à sa section ; en second lieu, la quantité d'électricité fournie par une pile de tourmalines superposées étant indépendante du nombre des éléments associés, la quantité d'électricité fournie par un prisme de section déterminée doit aussi être indépendante de sa longueur : ces deux conséquences ont été vérifiées par un assez grand nombre d'expériences. J'en citerai d'abord une qui se rapporte à l'influence de la section ; elle

a été exécutée au moyen de trois prismes qui avaient tous même hauteur, environ 30 millimètres, mais dont les sections avaient des dimensions très-différentes : ces dimensions étaient pour le premier prisme 4 millimètres et $9^{mm},2$; pour le second 8,2 et 16,5; pour le troisième 15,7 et 16,5 ; les trois prismes ont été pris dans un même cristal, on les a échauffés à 150 degrés au moyen de l'étuve employée dans toutes les expériences précédemment citées, en faisant varier la durée de l'échauffement suivant le volume du prisme mis en expérience. On a obtenu les résultats suivants :

		Nombre des charges.
	Prisme 4 — 9,2........	10,3
	Prisme 15,7 — 16,5...	70,7
	Prisme 8,2 — 16,5.....	39,3
	Prisme 4 — 9,2.......	10,6
	Prisme 8,2 — 16,5...	39,3
Moyennes.	Prisme 4 — 9,2........	10,4
	Prisme 8,2 — 16,5....	39,3
	Prisme 15,7 — 16,5...	70,7

Les sections des prismes 15,7—16,5 et 4—9,2 étant entre elles dans le rapport de 259 à 37, les quantités d'électricité développées doivent être dans le même rapport ; or, si l'on pose la proportion

$$259 : 37 :: 70,7 : x,$$

on en tire $x = 10,1$, nombre peu différent de celui qui a été fourni par l'expérience. La comparaison des prismes 8,2 — 16,5 et 4 — 9,2 donnerait la proportion

$$135 : 37 :: 39,3 : x,$$

et l'on en tirerait pour la valeur de x, 10,7, nombre qui ne diffère pas encore beaucoup de celui qui a été obtenu par l'observation directe.

Je vais rapporter maintenant une des expériences qui

m'ont servi à constater que la quantité d'électricité développée par un prisme est indépendante de sa longueur. J'ai employé pour cette expérience trois prismes dont la section commune a $8^{mm},2$ de hauteur, et $15^{mm},7$ de largeur; leurs longueurs sont 12, 16 et 31 millimètres. Les trois prismes ont été taillés dans un même cristal; pour les échauffer, on les a fait séjourner pendant trente minutes dans l'étuve précédemment décrite dont la température a été maintenue à 150 degrés, et pour que la déperdition inévitable qui résulte de la conductibilité n'affectât point le résultat définitif des observations, on a adopté les dispositions suivantes : les trois prismes ont été disposés verticalement sur une même plaque de métal en communication avec le sol, et leurs bases supérieures ont été, pour toutes les observations, mises simultanément en rapport avec l'électroscope. Seulement les pôles ont été arrangés de manière à former deux batteries différentes : dans l'une des combinaisons employées, les prismes de 16 et de 31 millimètres fournissaient de l'électricité vitrée à l'électroscope, et le prisme de 12 millimètres, au contraire, lui envoyait de l'électricité résineuse. Cette espèce de pile de quantité peut être représentée par la notation [16 + (31 — 12)], si l'on convient de désigner les prismes par leurs longueurs respectives. Dans une autre combinaison, les prismes de 16 et de 12 millimètres chargeaient l'électroscope d'électricité vitrée, et c'était au contraire le prisme de 31 millimètres qui lui fournissait de la résineuse; cette nouvelle batterie peut être représentée par la notation [16 — (31 — 12)]. Voici maintenant quels ont été les résultats obtenus :

1re batterie. [16 + (31 — 12)]........	34,5
2e batterie. [16 — (31 — 12)]........	33,4
2e batterie..........................	32,8
1re batterie.........................	33,7

Moyenne pour la première combinaison [16 + (31, 12)].	34,1
Moyenne pour la seconde combinaison [16 — (31, 12)].	33,1

on tire de là

$$[(31 - 12) = 0,5)],$$

ce qui veut dire que dans les conditions des expériences la supériorité du prisme de 31 millimètres sur celui de 12 se réduit à une demi-charge, ou à la 67[e] partie de la quantité totale d'électricité développée par l'un des prismes. Cette différence est si minime, qu'on peut la mettre sur le compte des erreurs que le procédé d'observation comporte; il faut remarquer d'ailleurs qu'il n'est pas absolument certain que les prismes mis en expérience soient complétement identiques, bien qu'ils aient été taillés dans le même cristal.

§ V. — *Relation entre la quantité d'électricité développée et la vitesse de refroidissement.*

M. Becquerel (1) a déterminé la tension d'une tourmaline aux diverses époques de son refroidissement, et il a cru pouvoir conclure de ses observations que « l'intensité » électrique de chaque pôle n'est pas en raison directe de » la vitesse du refroidissement. » Mais la méthode qu'il a employée ne me paraît nullement propre à découvrir les relations qui peuvent exister entre la quantité d'électricité développée et la vitesse de refroidissement; cette méthode, en effet, consiste à faire osciller entre les pôles d'une pile sèche la tourmaline soumise au refroidissement. Or il est clair que la tension déduite du nombre des oscillations ne représente en aucune façon la quantité d'électricité produite au moment de l'observation : lorsque, après avoir échauffé à 115 degrés une tourmaline, on la laisse se refroidir jusqu'à 60 degrés, la tension qu'elle possède à 60 degrés ne provient pas seulement de la quantité d'électricité qui s'est produite, pendant le temps que la pierre a mis à passer de 61 à 60 degrés; elle résulte de toutes les quantités d'électricité développées depuis l'origine du refroidis-

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2[e] série, tome XXXVII, page 5.

sement, et si l'on pouvait écarter toutes les causes de déperdition, il est évident, à priori, que la tension devrait toujours aller en croissant, à mesure que le refroidissement fait des progrès, quelle que puisse être d'ailleurs la relation qui lie le développement d'électricité à la vitesse de refroidissement.

La méthode expérimentale que j'ai employée pour tâcher de découvrir cette relation, n'est autre que celle dont je m'étais servi pour les recherches dont il a été rendu compte dans les précédents paragraphes; elle consiste à mettre la tourmaline sur laquelle on opère en rapport, d'une part avec le sol, de l'autre avec un électroscope à feuilles d'or, et à noter les intervalles du temps qui séparent les décharges successives : il est clair que le développement d'électricité est d'autant plus rapide, que ces décharges sont plus multipliées, et que la quantité d'électricité qui se produit à une époque quelconque du refroidissement est en raison inverse de la durée de la charge qui correspond à l'instant considéré.

Si l'on admet que la quantité d'électricité produite dans l'unité de temps par une tourmaline qui se refroidit soit une fonction directe de la vitesse de refroidissement, le développement d'électricité devra aller en décroissant; car la vitesse de refroidissement va constamment elle-même en diminuant, du moins lorsque la pierre se refroidit au sein d'une atmosphère tranquille. J'ai fait un très-grand nombre d'expériences pour voir quelle marche suit en réalité le développement de l'électricité, et j'ai reconnu qu'il variait avec le volume des cristaux et surtout avec la température et la distribution de la chaleur. Le résultat général peut être formulé de la manière suivante : 1°. Lorsque la température de la tourmaline ne dépasse pas la limite au-dessus de laquelle cette pierre cesse d'isoler à peu près complétement (environ 150 degrés), et que d'ailleurs toute la masse du cristal est bien à la même température, l'élec-

tricité commence à se manifester dès l'origine du refroidissement, et les premières charges obtenues sont celles dont la durée est la plus courte; cette durée s'accroît ensuite plus ou moins rapidement, suivant que l'on opère sur des cristaux plus ou moins déliés. Quand on emploie des tourmalines très-volumineuses, le développement d'électricité reste à peu près constant pendant les premières minutes du refroidissement. — 2°. Quand la tourmaline mise en expérience a été portée à une température élevée (300 à 400 degrés) et qu'on la laisse refroidir, un certain temps s'écoule avant qu'aucun signe d'électricité se produise; puis quand l'électricité a commencé à se manifester, on voit pendant un temps plus ou moins long la durée des charges de l'électroscope aller en diminuant : cette durée, après avoir atteint un minimum, va ensuite en augmentant comme dans le premier cas. — 3°. Enfin, quand la tourmaline sur laquelle on opère est volumineuse et qu'elle n'a pas séjourné assez longtemps dans l'étuve qui sert à l'échauffer pour que toute sa masse soit à la même température, on voit encore, comme dans le cas précédent, la durée des charges diminuer pendant les premières minutes du refroidissement, lors même que la pierre n'a pas été échauffée au delà de 150 degrés.

Ces divers résultats peuvent s'expliquer en admettant que l'électricité développée est une fonction directe de la vitesse de refroidissement, pourvu qu'on tienne compte des variations de conductibilité qui se produisent avec les changements de température. Dans le premier cas, la conductibilité pouvant être regardée comme nulle pendant toute la durée de l'expérience, la quantité d'électricité produite ne dépend que de la vitesse de refroidissement, et elle doit aller en diminuant, puisque la vitesse du refroidissement diminue elle-même; tel est en effet le résultat observé.

Dans le second cas, deux effets opposés se produisent

d'abord : à mesure que la température s'abaisse, la vitesse de refroidissement diminue, et d'après l'hypothèse admise, la quantité d'électricité développée dans l'unité de temps doit diminuer, mais en même temps la conductibilité de la tourmaline, qui est très-considérable vers 400 degrés, décroît à mesure qu'on s'approche de la limite de température, au-dessous de laquelle cette pierre peut être considérée comme parfaitement isolante, et par suite la déperdition devenant de moins en moins forte, la production d'électricité accusée par l'électroscope doit aller en augmentant. Il est aisé de comprendre que, sous l'influence de ces deux causes antagonistes, la durée des charges de l'électroscope doit aller d'abord en diminuant, puis en augmentant.

Dans le troisième cas, la conductibilité peut être regardée comme nulle pendant toute la durée du refroidissement; et, par conséquent, l'accroissement qui se manifeste d'abord dans la production de l'électricité ne peut plus, en aucune façon, être attribué à la cause que je viens d'indiquer tout à l'heure. Il dépend exclusivement de l'inégale distribution de la température. La surface de la pierre étant supposée originairement plus chaude que l'intérieur, il arrive que dans les premiers instants du refroidissement les couches situées à une certaine profondeur continuent à s'échauffer pendant que la surface se refroidit; il résulte de là que l'électricité transmise à l'électroscope n'est que la différence entre l'électricité provenant du refroidissement de la surface et l'électricité de nom contraire provenant de l'échauffement de l'intérieur. Plus tard, lorsque la température va régulièrement en croissant depuis l'extrême surface jusqu'au centre de la pierre, l'électricité recueillie résulte du refroidissement de toute la masse; et, bien qu'alors la couche superficielle prise isolément fournisse moins d'électricité que dans les premiers instants, il est aisé de comprendre que la quantité trans-

mise à l'électroscope peut être en définitive plus consi rable, l'électricité des couches intérieures ayant chang signe.

Les considérations qui précèdent immédiatement peuv encore servir à rendre compte de la constance presque p faite que présente, pendant un certain temps, le dével pement d'électricité, lorsqu'on opère sur une tourmal volumineuse dont la température est uniforme et ne passe pas 150 degrés; dans ce cas, toute la masse se ref dit à la fois, dès l'origine du refroidissement, mais couches situées à des profondeurs différentes n'atteign pas en même temps leur vitesse de refroidissement m mum. Pour les couches superficielles, ce maximum se p sente dès les premiers instants du refroidissement. couches intérieures, au contraire, ont d'abord une vit de refroidissement tout à fait nulle, et elles arrivent d' tant plus tard à leur vitesse maximum, qu'elles sont sit à une plus grande profondeur. Il résulte de là que si l'é tricité des couches superficielles va constamment en di nuant, l'électricité fournie par les couches intérieures augmenter au contraire pendant un certain temps, et conçoit que ces variations en sens opposés peuvent se c penser de manière à produire en définitive le dévelo ment uniforme d'électricité que l'on observe.

Ne pouvant rapporter ici les diverses expériences m'ont servi à établir les conclusions formulées plus h j'en citerai seulement une qui a été exécutée sur prisme taillé dont les dimensions étaient : 15^{mm} 16^{mm},3 et 29^{mm},5; ce prisme, avant d'être soumis au froidissement, a été maintenu pendant une heure dans étuve dont la température était de 150 degrés. Les nomb placés en numérateurs dans le tableau suivant indique rang des charges: les nombres inscrits au-dessous re sentent leurs durées exprimées en seconde.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
9	9	10	9	10	9	10	10	9	10	12	12	10
14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24		
11	11	10	11	11	11	10	11	11	11	11		
25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35		
12	11	12	12	13	13	14	13	14	14	15		
36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46		
15	16	15	15	15	17	18	18	18	19	22		
47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57		
22	22	24	26	28	28	31	32	35	39	41		
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67			
46	51	56	63	74	88	111	133	183	266			
68												
495												

Si l'on fait abstraction de quelques anomalies sur lesquelles je reviendrai tout à l'heure, on voit que dans l'expérience précédente où l'échauffement a été uniforme et où la température n'a pas dépassé 150 degrés, le développement d'électricité a atteint son maximum à l'origine même du refroidissement, conformément à ce qui a été dit au commencement de ce paragraphe.

Les imperfections du procédé d'observation permettent de rendre compte des petites irrégularités qui se manifestent dans l'accroissement de la durée des charges; d'abord, je n'ai pas noté les fractions de seconde : quand deux charges successives égales ont duré chacune dix secondes et demie, par exemple, j'ai inscrit la première pour 11 secondes, la deuxième pour 10.

En second lieu, quand la feuille d'or vient toucher la boule de décharge, le contact dure toujours trop peu pour que l'électroscope soit complétement déchargé, et la petite portion d'électricité qui échappe à la décharge contribue à la formation de la charge suivante : il résulte de là que si

une circonstance accidentelle prolonge un peu la durée du contact entre la boule et la feuille d'or, la durée de la charge suivante se trouve par suite augmentée d'une petite quantité.

Troisièmement, la vitesse du refroidissement peut être modifiée par des causes accidentelles, telles que l'agitation de l'air, et il peut en résulter de petites modifications dans la vitesse du développement électrique.

Enfin, je ferai remarquer que la durée de la première charge offre plus d'incertitude que celle des charges suivantes. Pour la première charge, je commence à compter le temps à partir du moment où l'étuve est complétement enlevée; mais le déplacement de cette étuve, qui, comme je l'ai dit, est formée de plusieurs pièces, peut durer trois ou quatre secondes, et le refroidissement des tourmalines commence dès que le couvercle est enlevé. Par suite de cette circonstance, la durée de la première charge inscrite dans mes tableaux devrait être un peu trop courte; mais, d'un autre côté, la première charge exige plus d'électricité que les charges suivantes, parce que l'électroscope est tout à fait à l'état naturel, au moment où le développement électrique commence, tandis qu'il conserve, comme nous l'avons vu tout à l'heure, une certaine quantité d'électricité, lorsqu'il a été déchargé par le contact rapide de la boule et de la feuille d'or, et cette dernière circonstance tendrait à augmenter la durée de la première charge.

On voit, au surplus, par les nombres cités, que les causes d'erreur qui viennent d'être énumérées n'ont pas une grande importance et n'empêchent pas d'apercevoir la marche que suit le développement électrique. En résumé, les expériences nombreuses dont j'ai indiqué en commençant le résultat général, prouvent que l'intensité du développement électrique qui se produit pendant le refroidissement d'une tourmaline, est une fonction directe de la vitesse du refroidissement; il me restait à découvrir la nature de

cette fonction : je suis arrivé à la déterminer par des considérations très-simples.

Appelons q la quantité d'électricité développée pendant le temps t compté à partir de l'origine du refroidissement; dq sera la quantité d'électricité produite pendant l'élément du temps dt, et $\frac{dq}{dt}$ représentera la quantité qui se produirait dans l'unité de temps si la production devenait uniforme et se maintenait telle qu'elle est à l'instant considéré; c'est la *vitesse du développement électrique*. De même si nous désignons par T la température de la tourmaline (supposée uniforme) au bout du temps t, dT sera la variation de température correspondant à l'élément du temps, et $\frac{dT}{dt}$ représentera la vitesse du refroidissement. Or, admettons que la vitesse du développement électrique soit proportionnelle à la vitesse du refroidissement, nous aurons $\frac{dq}{dt} = -k\frac{dT}{dt}$, k étant un coefficient constant, et par conséquent $q = k(T_0 - T)$, T_0 étant la température initiale de la tourmaline; ce qui veut dire que la quantité d'électricité correspondant à une variation de température donnée $(T_0 - T)$ est indépendante du temps pendant lequel cette variation s'effectue. Si nous pouvons parvenir à prouver qu'il en est effectivement ainsi, il sera démontré par là même que l'intensité électrique, ou, plus exactement, que *la vitesse du développement électrique* est proportionnelle à la vitesse de refroidissement.

Les premières expériences que j'ai faites dans le but de comparer les quantités d'électricité produites, dans des conditions de refroidissement diverses, par une même variation de température, ont semblé prouver que le développement total d'électricité était plus considérable quand le refroidissement s'effectuait dans un temps plus court; ainsi j'ai trouvé qu'une batterie formée de 31 tourmalines four-

nissait à l'électroscope 14,4 charges quand on la laissait se refroidir tranquillement à l'air libre, et qu'elle en donnait 18,7 lorsqu'elle se refroidissait sous l'influence d'un courant d'air lancé au moyen d'un soufflet, la température initiale étant, bien entendu, la même dans les deux cas. Mais pour apprécier la valeur de cette expérience, il faut remarquer que l'emploi d'un courant d'air lancé peut modifier de deux manières opposées la déperdition d'électricité qui se produit. Si la durée du développement électrique restait toujours la même, le mouvement imprimé à l'air ne pourrait avoir d'autre effet que d'accroître la quantité d'électricité perdue; mais quand le refroidissement est activé par un courant d'air, le développement de l'électricité s'effectue dans un temps beaucoup plus court que dans le cas où les tourmalines se refroidissent tranquillement à l'air libre, et il peut arriver que pour cette raison la perte d'électricité devienne plus petite que dans le cas d'un refroidissement tranquille.

Les observations qui suivent ne laissent pas de doute sur ce point; elles ont été exécutées sur un groupe composé de 17 petites tourmalines *accouplées en quantité*. J'ai comparé, comme je l'avais fait pour le groupe de 31 pierres dont j'ai parlé tout à l'heure, la quantité d'électricité fournie dans le cas d'un refroidissement tranquille à celle qui se produit sous l'influence d'un courant d'air, mais j'ai donné successivement à la boule de décharge de l'électroscope deux positions différentes de manière à faire varier la tension moyenne de l'électricité et par suite la déperdition.

Dans une première série d'expériences, la boule de décharge a été placée de telle manière, que l'écartement des feuilles d'or (mesuré entre les extrémités inférieures des feuilles) pouvait s'élever à 40 millimètres (c'était la position qu'elle occupait déjà au moment où j'ai opéré sur le groupe de 31 tourmalines) ; trois observations faites successivement dans le cas d'un refroidissement tranquille ont

donné ensemble 17 charges; trois observations *croisées* faites dans le cas d'un courant d'air lancé ont donné ensemble 19,7 charges. Le développement électrique a duré quatre minutes environ dans le premier cas et une minute un quart seulement dans le second; il a été plus considérable dans le cas du refroidissement rapide : c'est le résultat auquel m'avaient déjà conduit les expériences exécutées sur la batterie de 31 éléments.

Dans une seconde série d'expériences, la boule de décharge a été rapprochée du centre de l'électroscope, de manière à réduire à 20 millimètres le plus grand écartement des feuilles d'or et à diminuer par conséquent la tension moyenne de l'électricité; l'appareil ainsi disposé, on a fait quatre observations en laissant le refroidissement s'opérer tranquillement à l'air libre, et quatre observations comparatives en activant le refroidissement au moyen d'un courant d'air. Les premières ont fourni ensemble 122 charges et les secondes 112 seulement; cette fois, comme on le voit, le développement électrique a été un peu plus considérable dans le cas du refroidissement tranquille.

Ces résultats font voir que l'influence du courant d'air se réduit à modifier, tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, la déperdition d'électricité, et prouvent qu'en définitive la quantité d'électricité produite par une variation donnée de température est indépendante du temps que le refroidissement met à s'effectuer; ce fait sera d'ailleurs établi d'une façon tout à fait rigoureuse, par des observations d'un autre genre qui seront rapportées un peu plus loin. On peut donc regarder comme démontré que *la vitesse du développement électrique* (c'est-à-dire la quantité d'électricité qui se produirait dans l'unité de temps si la production se maintenait telle qu'elle est à un instant donné) est proportionnelle à la vitesse du refroidissement qui appartient au même instant.

§ VI. — *Électricité développée par l'échauffement.*

Tous les physiciens qui se sont occupés des tourmalines ont trouvé que le développement d'électricité correspondant au réchauffement est beaucoup plus faible que celui qui accompagne le refroidissement; mais les expériences qui ont été faites jusqu'à ce jour ne permettent pas d'établir une comparaison sérieuse entre les quantités d'électricité qui se produisent dans l'un et l'autre cas, parce qu'on ne s'est pas mis à l'abri de diverses causes d'erreur que je vais signaler.

1°. Il est impossible (comme je l'ai précédemment fait voir) de mesurer la quantité d'électricité qui se produit dans des circonstances données, ni par la méthode des oscillations, ni par le moyen de la balance de torsion, et ce sont les seuls procédés d'observation que l'on ait mis en usage.

2°. Nous avons vu que la tourmaline jouit, comme le verre, de la propriété d'attirer et de retenir très-fortement l'humidité de l'atmosphère, surtout lorsqu'elle a été préalablement soumise à une haute température; il résulte de là que lorsqu'on échauffe une tourmaline qui n'a pas été échauffée depuis un certain temps et qui est restée exposée à l'air humide, on n'obtient que de très-faibles quantités d'électricité, parce que la tourmaline arrive à la température de l'étuve, dans laquelle on la plonge, avant d'être complétement desséchée. Quand au contraire on procède au refroidissement, la pierre desséchée par la chaleur est devenue isolante, et toute l'électricité développée est transmise à l'électroscope; c'est là une des principales raisons pour lesquelles le développement d'électricité paraît être plus considérable pendant le refroidissement que pendant le réchauffement. Pour s'en convaincre, il suffit d'échauffer, de laisser refroidir et d'échauffer de nouveau le même échan-

tillon de tourmaline; la variation de température restant la même, la quantité d'électricité qui provient du second réchauffement l'emporte presque toujours de beaucoup sur celle que l'on a obtenue la première fois.

3°. Enfin, lorsqu'on plonge une tourmaline dans une étuve dont la température est élevée, le contact de l'air chaud entraîne une certaine déperdition d'électricité, et l'on n'a pas à subir la même déperdition pendant le refroidissement, du moins lorsqu'on emploie les dispositions d'appareil dont on s'est servi jusqu'ici.

Je vais indiquer les moyens auxquels j'ai eu recours, pour échapper aux causes d'erreur que je viens de signaler. C'est toujours par le nombre de charges transmises à l'électroscope que je mesure les quantités d'électricité développées soit pendant l'échauffement, soit pendant le refroidissement, et pour obtenir des variations de température égales, voici la marche que je suis : je plonge le groupe de tourmalines sur lequel j'opère dans une étuve dont la température est invariable, et je l'y laisse séjourner pendant un temps déterminé (quatre minutes par exemple); puis, déplaçant l'étuve, je ramène à l'air libre le groupe de tourmalines, et je le laisse se refroidir pendant quatre minutes; au bout de ce temps, je recommence à échauffer les tourmalines, et ainsi de suite. Lorsque les réchauffements et refroidissements alternatifs ont été suffisamment multipliés, il est bien clair que la quantité de chaleur perdue dans une période de refroidissement est précisément égale à la quantité qui est acquise dans la période d'échauffement qui la précède; et comme ces deux périodes sont de même durée, la vitesse moyenne d'échauffement est égale à la vitesse moyenne de refroidissement.

Comme on ne tient pas compte des quantités d'électricité développées pendant les premières périodes d'échauffement et de refroidissement, les observations ne portent que sur des tourmalines parfaitement sèches, et par conséquent on

se trouve tout naturellement à l'abri de la déperdition que pourrait entraîner l'action hygrométrique.

Pour éviter la perte d'électricité résultant du contact de l'air chaud de l'étuve, je ne porte pas au delà de 100 degrés la température de cette étuve, et en outre je place la boule de décharge de l'électroscope tout près des feuilles d'or, de manière que celles-ci puissent se décharger avant d'avoir acquis une tension notable. Dans les expériences dont j'indiquerai tout à l'heure les résultats, l'écartement des feuilles d'or mesuré entre leurs extrémités inférieures ne pouvait pas dépasser 14 millimètres; quand on opère dans ces conditions, la déperdition provenant du contact des gaz échauffés de l'étuve est tout à fait insignifiante, et je me suis arrangé d'ailleurs pour que cette déperdition affectât également les expériences d'échauffement et celles de refroidissement, de sorte que son influence sur le résultat définitif a été rigoureusement nulle. Je vais indiquer les dispositions de détail que j'ai adoptées pour atteindre ce but.

L'étuve dont je me suis servi pour toutes les recherches dont j'ai rendu compte jusqu'ici était un petit vase de cuivre fermé de tous côtés; pour les expériences dont il me reste à parler, cette étuve a été remplacée par une espèce de tuyau à section rectangulaire, ouvert par les deux bouts; ce tuyau, qui a $0^m,20$ de longueur, $0^m,13$ de largeur et $0^m,06$ de hauteur, est placé horizontalement sur un chariot, qui permet de le déplacer parallèlement à son axe. La lampe à alcool qui sert à l'échauffer est portée sur le même chariot et placée dans une espèce de galerie dont les ouvertures sont dirigées de manière à éloigner de l'électroscope les gaz provenant de la combustion. (*Voir* la Planche à la fin du Mémoire.)

J'ai employé, pour produire le développement d'électricité, une batterie composée de 17 petites tourmalines accouplées par leurs pôles de même nom; l'un des pôles de cette batterie est mis en rapport avec l'électroscope, par l'inter-

médiaire d'une tige métallique horizontale, fixée à vis dans la tige verticale qui porte les feuilles d'or ; cette tige a environ $0^m,60$ de longueur, et les fils qui forment les armatures des tourmalines viennent la rejoindre à $0^m,10$ de son extrémité. Le second pôle de la batterie communique avec le sol au moyen d'un fil métallique qui chemine d'abord parallèlement à la tige horizontale dont je viens de parler, et qui se dirige ensuite vers la terre ; la partie horizontale de ce fil et la tige également horizontale qui aboutit à l'électroscope sont placées dans l'axe du tuyau qui sert à échauffer les tourmalines. Quand on veut procéder à l'échauffement, ce tuyau est amené dans une position telle, que le groupe des pierres se trouve placé au milieu de sa longueur ; quand au contraire on veut refroidir ce groupe, on fait mouvoir le chariot qui porte l'étuve, et l'on amène celle-ci entre l'électroscope et les tourmalines ; des repères marqués sur les coulisses qui dirigent le chariot permettent de ramener toujours exactement l'étuve aux mêmes positions.

Au moyen de ces dispositions, l'on voit que la tige qui porte les tourmalines se trouve toujours enveloppée par l'air chaud de l'étuve aussi bien pendant le refroidissement que pendant l'échauffement. A la vérité, les tourmalines elles-mêmes ne se trouvent plongées dans l'air chaud que pendant l'échauffement ; mais des expériences que je citerai tout à l'heure m'ont fait voir que cette circonstance n'influait pas d'une manière appréciable sur la déperdition résultant du contact de l'air chaud, et qu'en définitive cette déperdition était la même pendant le refroidissement que pendant l'échauffement, lorsqu'on faisait usage des dispositions qui viennent d'être décrites.

Quand on place les tourmalines dans l'étuve pour les réchauffer, toute l'électricité qu'elles développent n'est pas transmise à l'électroscope ; d'abord, parce qu'une petite partie de cette électricité est enlevée, comme nous venons de le voir, par le contact de l'air chaud, et ensuite parce qu'une autre partie

également très-faible, est dissimulée par les parois de l'étuve. Il est clair, en effet, que l'ensemble de l'appareil constitue une espèce de bouteille de Leyde dont l'air chaud forme la cloison isolante ; les tourmalines et leur tige représentent l'une des armatures, l'étuve forme la deuxième armature. Or, pour que la présence de ce condensateur ne trouble pas le résultat définitif des observations, il faut que la quantité d'électricité dissimulée soit la même pendant le refroidissement que pendant l'échauffement. Pour remplir cette condition, j'ai placé sur le chariot de l'étuve, au-dessous de la place que les tourmalines occupent pendant le refroidissement, une plaque de métal qui a pour effet d'augmenter la condensation qu'exerce le reste de l'appareil ; au moyen de quelques tâtonnements, je suis parvenu à donner à cette *plaque de compensation* la grandeur convenable pour que la quantité d'électricité dissimulée par l'ensemble de l'appareil fût la même pendant le refroidissement que pendant l'échauffement.

Pour constater qu'au moyen des dispositions qui viennent d'être décrites les pertes résultant soit du contact de l'air chaud, soit de l'influence des conducteurs environnants, sont effectivement les mêmes pendant le refroidissement que pendant le réchauffement, j'ai employé le mode très-simple de vérification que voici : toute communication étant supprimée entre les tourmalines et le sol, j'ai mis simultanément les deux pôles de la batterie en rapport avec l'électroscope (quand les choses sont ainsi disposées, il est clair que les tourmalines peuvent être échauffées ou refroidies, sans transmettre à l'électroscope aucune quantité d'électricité) ; alors mettant de côté l'étuve, j'ai d'abord électrisé les feuilles d'or au moyen d'un bâton de gomme laque, et je me suis arrangé pour que leur divergence fût de 20 millimètres ; puis j'ai attendu huit minutes, et au bout de ce temps j'ai trouvé que la divergence avait diminué de 1 millimètre seulement. La perte produite par le contact de

l'air environnant était donc insignifiante au moment de l'expérience. Ce point établi, j'ai fait une série d'observations analogues en faisant intervenir l'étuve et en la plaçant alternativement dans les deux positions qu'elle devait occuper pendant l'échauffement et le refroidissement des tourmalines; la divergence initiale des feuilles d'or étant toujours 20 millimètres et la durée des expériences huit minutes, j'ai trouvé que la déviation à la fin des observations était en moyenne de 14 millimètres quand l'étuve occupait la position propre au réchauffement, et de $12^{mm},5$ quand l'étuve occupait la position propre au refroidissement : on voit que la perte, toujours très-faible, était presque rigoureusement la même dans les deux cas.

Après m'être assuré de cette manière que les pertes résultant de l'emploi de l'étuve ne pouvaient pas altérer le résultat définitif des expériences, j'ai fait, en suivant la marche indiquée plus haut, un grand nombre de séries d'observations; je me bornerai à indiquer les résultats fournis par l'une d'elles; la durée commune des réchauffements et des refroidissements était quatre minutes; la température de l'étuve a varié de 101 à 104 degrés.

	Nombre des charges.		Nombre des charges.
1er réchauffement...	2,8	1er refroidissement...	3,2
2e »	3,8	2e »	3,7
3e »	4,1	3e »	4,1
4e »	4,1	4e »	4,3
5e »	4,5	5e »	4,3
6e »	4,5	6e »	4,7
7e »	5,2	7e »	5,2
8e »	4,7	8e »	4,6
9e »	5,3	9e »	5,3

Les cinq derniers réchauffements ont fourni ensemble 24,2 charges, les cinq derniers refroidissements en ont donné 24,1.

En présence de ce résultat, il me paraît impossible que l'on continue à admettre « *qu'il y ait une différence marquée entre le mode d'action du développement d'électricité pendant l'accroissement de température et celui qui a lieu pendant le refroidissement.* » Il me paraît démontré, au contraire, que ces deux modes d'action sont parfaitement identiques.

Dans la série d'expériences qui vient d'être citée, le réchauffement et le refroidissement avaient la même durée; mais cette condition n'est pas indispensable pour obtenir des variations de température égales. Pourvu que toutes les périodes de réchauffement soient égales entre elles et qu'il en soit de même des périodes de refroidissement, la variation de température finira toujours par prendre une valeur constante au bout d'un nombre convenable d'opérations, même quand la durée commune des périodes de réchauffement sera très-différente de la durée commune des périodes de refroidissement. Or, dans ce cas, l'expérience prouve que les quantités d'électricité produites pendant le refroidissement et l'échauffement ne cessent pas d'être égales entre elles. Ce fait a de l'importance, parce qu'il fournit la démonstration la plus nette de la loi établie dans le paragraphe précédent; je vais citer une série d'expériences, dans laquelle le réchauffement a duré trois minutes et le refroidissement une minute seulement; la température moyenne de l'étuve a été de 114 degrés.

Dans la série d'observations qui précède, j'ai évalué à la fin de chaque période de réchauffement la fraction de charge qui produisait la divergence des feuilles d'or constatée à l'instant où finissait cette période, et j'ai touché l'électroscope pour le remettre à l'état naturel avant de procéder au refroidissement; j'ai fait la même chose à la fin de chacune des périodes de refroidissement; dans la série d'expériences qui suit, je me suis dispensé de noter les fractions de charge et je n'ai pas touché l'électroscope

dans le cours de la série : ce mode d'opérer est à la fois plus simple et plus exact. En effet, si à la fin d'un réchauffement les feuilles d'or offrent une divergence qui représente une demi-charge, par exemple, et qu'on néglige de noter cette demi-charge, on diminue de 0,5 le total des charges fournies par le réchauffement; mais si l'on procède au refroidissement sans remettre l'électroscope à l'état naturel, il est évident que l'électricité produite par le refroidissement ne pourra se manifester qu'après avoir neutralisé l'électricité de signe contraire laissée sur l'électroscope, et par conséquent la quantité d'électricité développée par le refroidissement subira également une réduction de 0,5 charge.

	Nombre des charges.		Nombre des charges.
8ᵉ réchauffement....	2	8ᵉ refroidissement...	2
9ᵉ »	2	9ᵉ »	2
10ᵉ »	2	10ᵉ »	2
11ᵉ »	4	11ᵉ »	3
12ᵉ »	3	12ᵉ »	3
13ᵉ »	2	13ᵉ »	3
14ᵉ »	4	14ᵉ »	3
15ᵉ »	2	15ᵉ »	3
16ᵉ »	3	16ᵉ »	3
17ᵉ »	3	17ᵉ »	3
18ᵉ »	3	18ᵉ »	3
19ᵉ »	3	19ᵉ »	3
20ᵉ »	3	20ᵉ »	3
21ᵉ »	3	21ᵉ »	3
22ᵉ »	3	22ᵉ »	3
23ᵉ »	3	23ᵉ »	3
24ᵉ »	3	24ᵉ »	3
25ᵉ »	4	25ᵉ »	4
Total....	52	Total....	52

Quoique la vitesse moyenne de refroidissement soit triple dans cette série de la vitesse moyenne de réchauffement, la

quantité d'électricité produite pendant l'échauffement est exactement égale à celle qui provient du refroidissement.

Je crois avoir démontré d'une manière suffisamment rigoureuse les diverses propositions que j'avais énoncées au commencement de ce Mémoire; mais pour compléter l'histoire des propriétés électriques de la tourmaline, il resterait un assez grand nombre de questions à résoudre : je me propose d'en étudier ultérieurement quelques-unes.

Explication des figures (Pl. I).

La *fig.* 1 représente l'appareil décrit dans le § II; l'étuve est figurée dans la position qu'elle doit occuper lorsqu'on veut échauffer les tourmalines.

EEEEE, électroscope à double cage, dont les dispositions sont celles qu'a employées M. Pouillet; le tiroir de la cage extérieure est rempli de chaux vive; un vase contenant de la potasse est placé sous la cage intérieure.

aa, tige destinée à établir une communication entre l'électroscope et l'un des pôles des tourmalines.

bb, chapelets de tourmalines.

cc, tige destinée à établir une communication entre le sol et le second pôle des tourmalines.

ee, thermomètre indiquant la température de l'étuve.

AB, potence servant de support au thermomètre et à la tige *cc*.

FFHHIIIIGG, étuve et couvercle.

FF, couvercle composé de deux plaques découpées qui s'emboîtent l'une dans l'autre, de manière à laisser trois ouvertures libres pour le passage des tiges *aa* et *cc* et du thermomètre *ee*.

HHIIGG, étuve portée sur une espèce de gril en fil de fer GGIIII.

KKKK, bâti en bois destiné à supporter l'étuve.

L, lampe à alcool échauffant le fond de l'étuve.

M, support de la lampe; ce support, disposé comme un tabouret de piano, permet d'approcher ou d'éloigner la lampe du fond de l'étuve.

Quand on veut enlever cette étuve pour procéder au refroidis-

sement des tourmalines, on commence par mettre de côté la lampe L et son support M; puis à l'aide de petites pinces on enlève successivement les deux parties du couvercle FF; cela fait, on saisit les deux poignées GG qui sont fixées au châssis de l'étuve et faisant glisser légèrement à gauche tout le système, on abaisse, au-dessous des liteaux qui les supportaient, les extrémités II des branches du châssis qui se trouvent du côté droit; par un mouvement inverse, on dégage de la même manière les extrémités des branches du châssis qui se trouvent du côté gauche; alors rien ne s'oppose plus à ce que l'on fasse descendre verticalement l'étuve, de manière à en faire sortir le thermomètre et les tourmalines; et l'on peut ensuite l'enlever tout à fait : bien que la description de cette manœuvre soit assez longue, elle peut cependant très-aisément s'exécuter en quelques secondes.

La *fig.* 2 représente l'appareil décrit dans le § VI; l'étuve est figurée dans la position qu'elle doit occuper lorsqu'on procède au refroidissement des tourmalines.

EEEEE, électroscope à double cage.

aa, tige établissant la communication entre l'électroscope et l'un des pôles des tourmalines.

b, groupe de tourmalines.

cccc, fil établissant la communication entre le deuxième pôle des tourmalines et le sol.

ee, thermomètre indiquant la température de l'étuve.

FFFHHH, étuve ayant la forme d'un tuyau à section rectangulaire, dont les ouvertures sont FFF et HHH.

III, galerie destinée à recevoir la lampe à alcool qui échauffe le fond de l'étuve.

FK, plaque de compensation dont le rôle est expliqué dans le texte.

LLL, caisse en bois servant de support à l'étuve et pouvant glisser horizontalement entre les liteaux MMM qui servent à diriger son mouvement.

RECHERCHES SUR DIVERS EFFETS LUMINEUX QUI RÉSULTENT DE L'ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES CORPS;

PAR M. EDMOND BECQUEREL.

COMPOSITION DE LA LUMIÈRE ÉMISE.

(TROISIÈME MÉMOIRE.)

(Présenté à l'Académie des Sciences, le 4 juillet 1859.)

Dans les deux Mémoires que j'ai présentés à l'Académie des Sciences le 16 novembre 1857 et le 24 mai 1858 (1), j'ai montré qu'un grand nombre de corps offrent pendant un certain temps une persistance dans l'impression que la lumière exerce sur eux, laquelle dépend de leur nature et de leur état physique; lorsque cette persistance est de quelque durée, elle donne lieu aux effets de phosphorescence par insolation; lorsqu'au contraire elle ne se manifeste que pendant un temps très-court, elle conduit à des effets particuliers, que j'ai étudiés spécialement et dont quelques-uns avaient été rapportés à la fluorescence.

Pour observer ces effets de persistance, j'ai fait usage d'appareils que j'ai nommés phosphoroscopes et qui ont été décrits dans le deuxième Mémoire cité plus haut; ces appareils permettent à l'observateur d'examiner les corps après l'action de la lumière, de façon que le temps qui sépare l'instant de l'impression lumineuse, du moment de l'observation, soit rendu aussi petit que l'on veut et puisse être mesuré. A l'aide de ces appareils, les phénomènes d'émission de lumière que présentent les corps en vertu de leur action propre et après l'influence préalable du rayonnement, donnent une impression continue sur la rétine, quelle que soit la durée de cette émission.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LV, page 5.

Un grand nombre de substances deviennent lumineuses dans les phosphoroscopes; après avoir observé les phénomènes généraux qu'elles produisent, il était du plus haut intérêt d'étudier en particulier chaque corps pour déterminer la longueur d'onde des rayons actifs, la composition de la lumière émise et l'influence de la nature et de l'état moléculaire des corps sur les effets observés; car, non-seulement plusieurs effets de polychroïsme tiennent à des actions du genre de celles dont il est question ici, mais encore ces dernières permettent de reconnaître des modifications physiques qui ne sont pas appréciables par d'autres moyens et dans quelques circonstances la composition chimique des substances que l'on étudie.

§ I. — *Appareils employés.*

Dans ces nouvelles recherches j'ai fait généralement usage du phosphoroscope par transparence dont le principe a été donné dans le premier travail, *Annales de Physique et de Chimie*, tome LV, page 82. Cet appareil a été disposé de manière à pouvoir faire toutes les observations dont il va être question plus loin et comme l'indique la *Pl. I*. Il est nécessaire de le placer dans une chambre noire et d'ajuster la partie antérieure AB de la boîte ABA'B' qui porte les disques mobiles dont les ouvertures ne se correspondent pas, sur le fond M d'une caisse en bois MN adaptée au volet, de façon qu'aucune trace de lumière diffuse ne puisse pénétrer jusqu'à l'observateur; d'un autre côté, la lumière solaire, après avoir été réfléchie sur le miroir d'un héliostat, est réfractée par une lentille à court foyer L qui concentre ainsi une assez grande quantité de lumière sur le corps *m* placé dans l'intérieur du phosphoroscope. La caisse MN est nécessaire pour éliminer toute trace de lumière diffuse qui nuirait aux observations. Telle est la disposition à prendre quand on agit avec la lumière blanche.

Lorsqu'on veut opérer avec des rayons d'une réfrangibilité déterminée, le moyen le plus précis consiste à réfracter un faisceau lumineux à l'aide d'un prisme et à éclairer le phosphoroscope à l'aide des rayons transmis. On peut encore placer sur la route des rayons, avant d'éclairer les corps, des écrans tels que E formés par des cuves en glace remplies de liquides colorés, lesquels permettent d'agir seulement avec une portion déterminée du rayonnement solaire. Ainsi, un écran obtenu au moyen d'une dissolution de sulfate de cuivre ammoniacal ne laisse passer que la partie la plus réfrangible de la lumière et comprise depuis la raie *b* du vert, un peu avant F du spectre solaire, jusqu'aux rayons extrêmes violets; un écran fait avec une dissolution de bichromate de potasse ne laisse passer que le rouge, l'orangé et le commencement du vert, c'est-à-dire depuis A jusqu'à moitié de la distance de D à *b*. Si on fait usage de chromate jaune, une grande partie du vert est transmise, et la portion du spectre solaire qui passe a une étendue comprise depuis A jusqu'à $\frac{1}{3}$ environ de la distance de *b* à F; un écran de bichlorure de cuivre ne donne que la partie moyenne du spectre, ou le jaune, le vert et le commencement du bleu, c'est-à-dire depuis la moitié de la distance de C à D jusqu'au delà de F à $\frac{1}{6}$ de la distance de F à G.

L'appareil dont j'ai fait usage ne peut donner les effets de persistance d'impression lumineuse au delà de $\frac{1}{5000}$ de seconde (1). Dans la plupart des cas, cette limite est suffisante; cependant, je dois dire qu'il y a des corps tels que diverses dissolutions de substances organiques et plusieurs platino-cyanures, dont la durée de persistance est moindre.

Le phosphoroscope par transparence peut servir non-

(1) J'ai fait disposer un petit phosphoroscope très-simple et sans rouage, dans lequel une corde passant sur l'axe met directement le système des roues en mouvement; mais on ne peut guère dépasser la limite précédente.

seulement à l'étude des matières transparentes ou translucides d'une certaine dimension, mais encore à celle des substances opaques; pour opérer avec ces dernières, il faut les réduire en poudre, en faire adhérer avec un peu d'eau une très-légère couche sur une lame de mica ou de quartz, et fixer cette lame au milieu de l'appareil. Le mica comme le quartz n'ayant pas d'action appréciable, l'effet observé se rapporte à la matière déposée. On peut également placer les matières pulvérulentes entre deux petites lames de mica distantes de $\frac{1}{3}$ millimètre environ, et formant une très-petite cuve ouverte à la partie supérieure.

Lorsque les substances sont lumineuses dans le phosphoroscope, on analyse comme il suit la lumière émise : on place à quelque distance un prisme creux rempli de sulfure de carbone D, fixé sur un pied F et de façon que son arête soit verticale; une lunette G, qui se meut circulairement autour du prisme, permet d'étudier les différents éléments de la lumière transmise lorsque le prisme est dans la position du minimum de déviation. Un micromètre situé au foyer de l'oculaire de la lunette G sert à mesurer les intervalles des différentes parties lumineuses des spectres observés. Pour avoir une image prismatique bien nette et dont les éléments soient suffisamment écartés, il faut que le corps lumineux *m* soit taillé sous la forme d'un prisme vertical long et étroit; sans cela, s'il n'a pas une forme régulière, on fixe en C une lentille cylindrique dont l'axe est vertical, et la réfraction en D s'opère comme si les rayons provenaient d'un pinceau lumineux mince et étroit.

Pour comparer les effets lumineux à ceux qui sont produits quand les rayons extra-violets frappent certains corps comme le bisulfate de quinine, etc., on place en H une seconde lunette terminée par un écran muni d'une petite fente très-étroite; on fixe alors la matière sur l'écran H, et on l'éclaire vivement, soit à l'aide des rayons solaires qui ont traversé une couche d'une dissolution de sulfate de cuivre ammo-

niacal, soit avec les rayons extra-violets du spectre solaire. En examinant au moyen de la lunette G, au travers du prisme D, les éléments lumineux transmis, on peut comparer les effets à ceux obtenus dans le phosphoroscope : on verra plus loin que lorsque les corps peuvent être rendus lumineux dans le phosphoroscope et par l'action des rayons violets, la composition de la lumière émise est la même dans les deux circonstances.

La *Pl. II*, qui renferme les images prismatiques obtenues en réfractant les rayons provenant de quelques substances, indique seulement l'effet produit quand ces substances sont excitées à l'aide de la lumière blanche; ce n'est que dans le cours du Mémoire que l'on indiquera les effets qui résultent de l'influence des rayons simples.

L'activité remarquable de la lumière électrique, et surtout celle des décharges obtenues avec une bouteille de Leyde en raison des éléments très-réfrangibles que contient cette lumière, et d'un autre côté la facilité que l'on a à opérer avec un appareil d'induction et à obtenir entre deux pointes métalliques une série de décharges d'un condensateur se succédant à des intervalles de temps très-courts, rendent l'emploi de ce dernier appareil assez commode pour reconnaître si une matière est phosphorescente, mais pourvu que la persistance des impressions lumineuses soit de quelque durée; on place alors sur la tablette d'un petit excitateur universel la matière sur laquelle on veut opérer, on excite une série de décharges entre deux pointes de platine placées presque en contact avec elles, et l'action ayant lieu dans l'obscurité, l'observateur tient les yeux fermés jusqu'au moment où, à l'aide d'un interrupteur, il rompt le circuit qui excite l'appareil d'induction; à cet instant, il voit si le corps conserve quelque trace de l'influence de la lumière électrique.

J'ai construit un phosphoroscope dans lequel les corps sont éclairés à l'intérieur par des étincelles électriques, puis

sont rendus visibles au moyen de la rotation d'un disque quand les étincelles ont cessé; mais cet appareil n'a pas fonctionné aussi régulièrement que je le désirais, les décharges des appareils d'induction ayant une certaine durée : j'ai donc dû renoncer à son emploi.

§ II. — *Substances impressionnables diverses.*

Si l'on s'en tient à une faible émission de lumière, un très-grand nombre de corps deviennent lumineux dans le phosphoroscope quand ils sont éclairés fortement par la lumière solaire ou électrique concentrée avec une lentille. Non-seulement les matières phosphorescentes, dont on a parlé dans les deux premiers Mémoires, donnent lieu à une émission de lumière, mais encore beaucoup d'autres composés; parmi les corps simples, indépendamment du carbone à l'état de diamant, on peut citer le soufre comme donnant un effet assez faible; la lueur que le phosphore émet quand il est dans l'air, ne m'a pas permis de reconnaître s'il était lumineux par insolation; du reste, en tous cas, l'effet produit ne pourrait être que très-faible, car cette lueur ne paraît pas augmenter quand le corps est dans le phosphoroscope. Les métaux n'ont présenté jusqu'ici aucune action appréciable.

Les bases alcalines, alcalino-terreuses et les terres, et plusieurs de leurs combinaisons, sont les corps qui offrent en général les actions les plus vives : la potasse, la soude, ainsi que les chlorures, bromures, iodures de potassium et de sodium, et les sulfates, silicates, etc., de potasse et de soude donnent des effets marqués. Quant aux bases alcalino-terreuses et à leurs combinaisons, elles présentent des effets parfois très-intenses. On peut citer, indépendamment des chlorures, nitrates, sulfates de chaux, de baryte et de strontiane, ceux qui renferment un acide organique comme les tartrates, formiates, citrates, ou bien les corps à base de cyanogène, etc. L'oxamate de baryte donne une

teinte blanche-verdâtre, et dans les rayons extra-violets une émission lumineuse assez vive de même nuance.

La magnésie, le carbonate et le sulfate de la même base, le carbonate de glucine, le zircon, donnent dans le phosphoroscope une émission de lumière.

Parmi les corps dont l'action est des plus vives, on peut citer l'alumine ainsi que plusieurs de ses combinaisons. Cette matière est d'autant plus précieuse, qu'on peut l'obtenir amorphe, fondue, cristallisée, puis combinée de manière à jouer le rôle d'acide et de base; plus loin, les effets auxquels elle donne lieu seront étudiés en détail.

Quant à la silice, elle ne manifeste aucune action, et l'abondance de cette matière dans les substances naturelles est cause qu'un très-grand nombre de minéraux ne possèdent aucun pouvoir lumineux appréciable par les moyens mis en usage jusqu'ici. D'un autre côté, dans ses combinaisons, elle laisse prédominer l'effet des bases qui se trouvent combinées avec elle. Il est très-remarquable de voir que des deux substances solides les plus répandues à la surface de la terre, l'alumine et la silice, l'une offre une action très-énergique, l'autre ne semble pas présenter d'effets appréciables.

Les substances organiques et les composés à base organique sont pour ainsi dire presque tous lumineux, quoique les effets qu'ils présentent soient de faible intensité; cependant, la durée de la persistance des impressions lumineuses est assez étendue : on peut citer parmi ces matières les alcalis végétaux, les substances comme le sucre, la mannite, la salicine, l'asparagine, la dulcine, l'orcine, etc., les acides tartrique, citrique, benzoïque, stéarique, succinique, etc. Néanmoins, avec quelques groupes de ces corps on observe une disposition moléculaire spéciale d'après laquelle il y a persistance très-courte de l'effet lumineux et non appréciable au phosphoroscope dont je me suis servi : tels sont le bisulfate et le bitartrate de quinine, la dissolution végé-

tale de chlorophylle, d'esculine, quelques platino-cyanures, etc.

Les sels métalliques sont en général très-peu actifs, et quand ils le sont, l'effet qu'ils manifestent est très-faible. Je citerai néanmoins parmi ceux qui donnent une émission de lumière, l'acide arsénieux, le nitrate d'argent, les sulfate et acétate de cadmium, le nitrate de plomb, le cyanoferrure de potassium, etc. Quant aux composés d'uranium, ils donnent lieu à des effets d'une grande intensité, mais de courte durée, dont il sera question dans un des paragraphes suivants.

Il faut observer que l'émission de lumière dans l'appareil est nécessairement limitée à la sensibilité de la rétine, à l'intensité des rayons actifs et à une certaine durée de persistance d'impression lumineuse. Cette durée ne peut être représentée par un temps déterminé qu'en ce qui concerne les effets appréciables à nos yeux, car on peut concevoir qu'alors que les corps ne sont pas visibles, ils peuvent continuer cependant, après l'action lumineuse, à émettre des rayons qui ne sont plus sensibles. Dans ce cas, en augmentant l'intensité des rayons actifs, on augmenterait la durée de la persistance ainsi que l'intensité des effets, et il est probable que l'on augmenterait la liste des matières lumineuses après l'action du rayonnement; de même, on peut supposer que certaines matières qui n'apparaissent qu'avec une vitesse de rotation assez grande du phosphoroscope deviendraient visibles en faisant usage d'un appareil dont les disques tourneraient plus rapidement.

D'un autre côté, même si les corps ne sont pas lumineux dans le phosphoroscope, on ne peut dire qu'il n'existe aucun effet après l'action du rayonnement; car la lumière pourrait exciter des vibrations d'une autre vitesse que celles qui sont perceptibles à nos yeux (et en général plus lentes), et capables de donner lieu soit à des effets de chaleur, soit à d'autres actions moléculaires encore inconnues.

L'influence de l'état moléculaire de chaque corps sur les effets produits est quelquefois plus grande que celle qui provient de la nature des corps; les observations faites à l'aide des sulfures alcalino-terreux et rapportées dans les deux premiers Mémoires avaient déjà conduit à cette conclusion; cependant, on ne peut formuler aucune loi générale à cet égard. D'abord en ce qui concerne la fusion, j'avais déjà signalé les effets observés avec le chlorure de calcium et le nitrate de chaux fondus ou avant la fusion. D'autres substances montrent que tantôt l'effet lumineux est augmenté, tantôt il est diminué, tantôt enfin il n'est pas changé. L'acide borique en paillettes est assez vivement lumineux avec une teinte bleue-verdâtre; si on fond cette substance, une fois revenue à la température ordinaire, elle est jaune dans le phosphoroscope, avec une intensité presque aussi grande, mais la composition de la lumière émise est différente. Le sulfate neutre de quinine donne une teinte jaune faible quand il est en petits cristaux; lorsque cette substance est fondue, elle donne une masse un peu brune très-lumineuse avec une teinte jaune. Le borax, le phosphate acide de chaux sont dans le même cas : cristallisés, ils sont faiblement lumineux; fondus, ils offrent une lumière jaunâtre qui est très-vive, surtout avec le second corps. Le sucre blanc en grains cristallins est faiblement lumineux avec une teinte verdâtre ; fondu, l'émission lumineuse est plus vive et sa teinte devient jaunâtre. Quant à l'alumine, comme on le verra plus loin, amorphe ou cristallisée elle donne lieu aux mêmes effets. L'acide arsénieux se présente sous deux états moléculaires différents : vitreux ou opaque. En prenant des fragments d'un même morceau, j'ai trouvé sensiblement le même effet pour les deux états de ce même corps. Du reste, dans le cours de ce travail, on verra comment l'état moléculaire de chaque corps peut modifier les effets observés.

Dans certains cas les effets de phosphorescence par inso-

lation sont analogues à ceux que l'on peut obtenir par élévation de température ou par frottement et par percussion, mais dans d'autres ils en sont tout à fait indépendants. On peut citer le fluorure de calcium qui, après avoir été porté préalablement à la température rouge, perd la propriété de donner une émission de lumière par la chaleur, en conservant le pouvoir d'être impressionné de la même manière par le rayonnement solaire. D'un autre côté, si la dolomie et la chaux phosphatée donnent des lueurs analogues par le frottemeut et dans le phosphoroscope, le quartz, qui est très-lumineux par percussion quand on frotte l'un contre l'autre deux cristaux de cette substance, ne donne aucune action appréciable après l'action du rayonnement lumineux.

Les changements de température peuvent exercer une grande influence sur l'émission de lumière, et cela suivant la nature des corps; on a vu, en effet, dans le premier travail (*Annales de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 102) quels étaient les changements produits dans les sulfures phosphorescents et surtout dans le sulfure bleu de strontium, puisque ce dernier, entre les limites de — 20 degrés et de + 200 degrés, donne à peu près toutes les nuances prismatiques. Dans ce travail je ne m'occuperai pas de ces actions, mais seulement de la composition de la lumière émise par les corps dans les mêmes conditions de température.

Dans le Mémoire cité plus haut j'ai montré que non-seulement chaque substance est impressionnable entre des limites différentes de réfrangibilité, mais encore que la réfrangibilité de la lumière émise par un corps ne correspond pas en général à celle des rayons actifs. On verra, dans la suite de ce travail, que la longueur d'onde des rayons émis après l'influence de la lumière est toujours plus grande et au moins égale à celle des rayons actifs.

§ III. — *Alumine et ses combinaisons.*

L'alumine est une des matières les plus curieuses à examiner dans le phosphoroscope, en raison de la netteté et en même temps de la vivacité des effets qu'elle manifeste, et en outre de la simplicité de l'action qui est la même, que la matière soit amorphe, fondue ou cristallisée, sans présenter plusieurs effets comme on l'observe avec les substances dont on parlera plus loin. D'un autre côté, cette matière entrant dans la composition d'un grand nombre de produits naturels et artificiels dans lesquels elle peut jouer le rôle d'acide ou de base, on peut suivre les modifications apportées dans l'action propre de la matière.

Si l'alumine est précipitée d'une dissolution d'un sel d'aluminium, puis desséchée dans le vide pneumatique et par conséquent hydratée, elle émet alors dans le phosphoroscope une lumière verdâtre, quelquefois assez faible ; l'intensité lumineuse dépend de la manière dont elle a été préparée : si la précipitation a été obtenue avec le chlorure d'aluminium dissous et l'ammoniaque, l'effet est plus marqué qu'en opérant avec les aluns ou le sulfate d'alumine.

Si l'alumine hydratée est calcinée pendant longtemps à une température élevée, elle devient anhydre et donne dans le phosphoroscope une action toute différente; elle est rouge foncé avec une nuance très-belle et très-pure, la plus rouge que l'on puisse obtenir avec les matières essayées jusqu'ici. On peut employer pour l'observer le premier phosphoroscope décrit dans les précédents Mémoires (*Annales de Chimie et Physique*, tome LV, page 80). Le phosphoroscope par transmission peut également servir en fixant l'alumine sur une lame mince de mica, et même en mettant une épaisseur de 1 millimètre d'alumine en poudre entre deux petites lames de cette substance; la translucidité de

la matière est suffisante pour que celle-ci paraisse d'un beau rouge pendant l'action des rayons solaires.

Quoique l'alumine hydratée et calcinée à une température suffisamment élevée ait donné les mêmes effets quelle que soit sa préparation, je dois dire que l'alumine qui provient de la calcination directe de l'acétate d'alumine a paru posséder un pouvoir plus énergique que celle provenant des aluns ou du chlorure; il est nécessaire, néanmoins, que la durée de l'action calorifique soit suffisante, car sans cela la teinte émise serait plus ou moins verte.

Après ce mode de préparation qui donne des effets très-énergiques, je signalerai celui qui consiste à calciner l'alun ammoniacal, à laver le résidu et à calciner vivement une seconde fois la matière; du reste, dans ces diverses circonstances, quand l'alumine est pure, elle offre une émission de lumière dont la composition est toujours la même.

Si l'alumine est fondue au chalumeau à gaz ou cristallisée comme l'ont obtenue MM. Gaudin, Despretz, Ebelmen, Deville, les effets ne changent pas, mais sont plus faciles à observer, les matières étant transparentes; ces substances prennent encore dans le phosphoroscope une belle nuance rouge. Dans cet état, les substances mélangées à l'alumine peuvent influer sur l'intensité lumineuse, mais non sur la nature de la lumière. Si l'alumine a été fondue avec l'oxyde de chrome et que la masse soit très-légèrement violacée, la lumière émise est beaucoup plus vive. Suivant la température à laquelle le corps a été soumis et peut-être la quantité d'oxyde de chrome, on sait que l'on a des masses de nuances rose-violacé (rubis), bleu (saphir) et rouge-jaunâtre; ces différentes matières sont toutes lumineuses rouges avec la même composition lumineuse que le corindon artificiel parfaitement blanc.

J'ai essayé comparativement les pierres précieuses naturelles, telles que les coryndons blancs, les saphirs, les rubis, et j'ai observé des effets du même genre. Ces corps sont tous

lumineux avec une belle nuance rouge, mais dont l'intensité est différente dans chaque cas, sans que l'on puisse dire d'où provient cette inégalité; en général les rubis ont une action plus vive que les autres coryndons, cependant il y a des rubis qui ont une action plus faible que d'autres: ceux qui ont une teinte rose-lilas sont presque toujours très-lumineux. Les coryndons blancs, les saphirs bleus, conduisent à la même conclusion. Ordinairement les rubis sont assez lumineux pour qu'ils présentent immédiatement cette couleur rouge dans les rayons extra-violets, c'est-à-dire qu'ils sont fluorescents rouges sans qu'il soit nécessaire pour observer l'effet d'avoir recours au phosphoroscope.

La durée de la persistance de l'impression lumineuse avec l'alumine (coryndons, saphirs) est assez étendue lorsque l'intensité de la lumière incidente est grande. En tournant très-lentement la roue du phosphoroscope on voit aussitôt l'effet se produire; quand la roue du phosphoroscope fait un tour en dix secondes, on observe l'émission de lumière avec la plupart des échantillons, c'est-à-dire qu'il y a une persistance plus grande que $\frac{1}{100}$ de seconde. Lorsque le corps est vu après trois ou quatre millièmes de seconde, on arrive au maximum d'intensité, et la lumière n'augmente plus avec une vitesse plus grande de l'appareil.

En plaçant le phosphoroscope sur la route des rayons réfractés par un prisme, on voit le coryndon devenir lumineux depuis l'extrême rouge jusque bien au delà du violet; le maximum d'action a lieu dans le commencement du vert, c'est-à-dire là où se trouve le maximum de lumière du spectre; très-près de ce maximum il y a un décroissement brusque d'intensité, et ensuite dans les rayons bleus, violets et au delà, l'action est moins intense. On voit que l'alumine conduit à ce résultat curieux qu'elle est impressionnée par toute la partie visible du spectre, en donnant lieu à des rayons qui sont toujours sensiblement de même nuance.

En plaçant sur la route des rayons de lumière blanche des écrans différemment colorés, on arrive à la même conclu-

sion; les verres rouges, les écrans jaunes, bleus, laissent également impressionner l'alumine, et la différence des effets ne paraît provenir, en grande partie, que de la différence dans l'intensité des rayons qui traversent ces écrans, abstraction faite de leur couleur.

Si l'on place l'un devant l'autre deux écrans, l'un en verre rouge, l'autre en verre bleu coloré par le cobalt, on sait que cette réunion ne laisse traverser que les rayons rouges extrêmes, c'est-à-dire la portion du spectre comprise entre les raies du spectre solaire lumineux A et B; les rubis sont encore actifs à l'aide de cette lumière ainsi tamisée, mais ils le sont très-faiblement; ils émettent des rayons rouges qui traversent également un écran rouge du même genre. On voit donc, dans ce cas, que les rayons émis ont la même réfrangibilité que les rayons actifs et que la matière vibre pour ainsi dire à l'unisson des rayons qui l'impressionnent.

La coloration du rubis jointe à l'effet qui a lieu dans les rayons extra-violets, fait peut-être supposer que la teinte de ce corps à la lumière du jour pourrait résulter en partie des rayons émis en vertu d'une action propre; je n'avance toutefois cette idée qu'avec une certaine réserve.

La composition de la lumière émise par l'alumine peut être reconnue au moyen de la disposition représentée *Pl. I*, en examinant à l'aide de la lunette G l'image du corps *m*, réfractée à l'aide du prisme D en sulfure de carbone. Il faut, pour avoir un résultat précis, prendre les précautions indiquées précédemment, page 43.

L'étude des images prismatiques a montré que l'alumine, les rubis, les coryndons, les saphirs, donnent la même composition lumineuse. L'effet produit est représenté *Pl. II*, *fig.* 2. La *fig.* 1 indique la position des raies du spectre solaire lumineux qui servent de limites pour comparer les réfrangibilités des lumières émises.

On voit que le spectre de la lumière donnée par l'alumine présente quatre parties lumineuses, α, β, γ, δ, dont trois sont très-nettes et caractéristiques β, γ et δ; la première α

est très-faible et difficile à distinguer. La partie 6 rouge est très-brillante et se trouve tangente à la ligne B du rouge prismatique, et moins réfrangible qu'elle; elle est séparée de α par une petite bande obscure. 6 est séparée de γ par un certain espace peu lumineux, mais dans lequel se trouvent des raies noires. γ est divisé nettement en deux parties, et enfin entre γ et δ on observe un minimum de lumière.

D'un autre côté, si l'on impressionne l'alumine par les différents rayons du spectre, et qu'on analyse la lumière émise, on trouve toujours la même composition à cette dernière, pourvu que la partie active reste comprise entre l'extrémité violette du spectre et l'orangé; dans le rouge du spectre actif, les parties γ et δ disparaissent, et dans l'extrême rouge il n'y a plus que α et 6 de visibles.

Il y a un autre moyen d'étudier la composition de la lumière; il consiste à prendre un rubis bien lumineux, et à le placer devant la fente verticale de la lunette H que l'on adapte à l'appareil F, *Pl. I*; on enlève le phosphoroscope P et l'on projette simplement sur le corps la lumière solaire tamisée par un écran de sulfate de cuivre ammoniacal; aussitôt le rubis s'éclaire en rouge, et à l'aide du prisme et de la lunette on étudie la composition de la lumière: cette composition est semblable à celle que nous venons d'indiquer, si ce n'est que la partie δ est moins lumineuse qu'en employant le phosphoroscope. Il est facile de déterminer la position des raies du spectre solaire à l'aide du micromètre de la lunette avant l'interposition de l'écran bleu foncé; on peut alors, quand on fait usage de l'écran, connaître la position des bandes lumineuses α, 6, γ, δ par rapport aux raies du spectre. Je dois dire qu'en éclairant le rubis à l'aide de la partie extra-violette du spectre on obtient les mêmes effets. L'analyse optique faite de cette manière indique au milieu de la partie α une ligne noire; entre 6 et γ il y a quatre petites lignes noires bien nettes. La bande obscure qui sépare γ en deux parties est la réunion de plusieurs

lignes noires que l'on n'a pas indiquées sur la figure, et enfin il y a apparence au moins de deux lignes dans la région ∂. Du reste, sur la *Pl. II* on n'a représenté que les bandes lumineuses et les lignes noires les plus caractéristiques.

L'identité de composition lumineuse en opérant avec le phosphoroscope ou avec la lumière extra-violette est très-remarquable; elle vient confirmer cette proposition déjà établie dans le premier Mémoire, que les effets de fluorescence ne sont autres que des effets de phosphorescence de courte durée. On retrouvera plus loin cette identité d'effets avec les sels d'urane et d'autres matières.

J'ai employé une autre disposition pour établir la position des parties brillantes et celle des raies noires du spectre de la lumière émise, par rapport aux raies du spectre solaire : on fixe dans le phosphoroscope sur le corps *m* un petit fragment de nitrate d'urane ; on voit alors dans la lunette G, *Pl. I*, deux spectres superposés, l'un à la partie inférieure qui est celui donné par le corps *m*; l'autre, au-dessus, est le spectre du nitrate d'urane représenté *fig.* 14 et formé par des bandes lumineuses bien définies de position. Le micromètre de la lunette indique les rapports des distances entre ces bandes lumineuses et celles des corps, et l'on peut fixer leur position comme on l'a fait sur la *Pl. II*.

En somme, comme on le voit, ces différents effets lumineux tiennent donc bien à la nature des molécules d'alumine et non pas à des substances étrangères mélangées, puisque les coryndons plus ou moins mélangés d'éléments étrangers offrent les mêmes effets que l'alumine pure.

Il était important d'étudier les diverses combinaisons de l'alumine, pour observer comment dans le groupement moléculaire le caractère particulier de chaque corps se trouve conservé. On a indiqué dans le tableau suivant la teinte des corps vus par diffusion avant d'analyser les effets dans le phosphoroscope ainsi que la couleur du corps vue directement dans l'appareil.

			…dans le phosphoroscope.
Alumine	Corindon, rubis, saphir.	Transparent incolore ou coloré en rouge, violet ou bleu.	Rouge très-pur et vif.
Aluminates	De magnésie (spinelle).	Transparent rouge ou violet.	Rouge très-pur et vif.
Aluminates	De glucine (cymophane).	Transparent verdâtre.	Jaune orangé avec la cymophane artificielle; lumière très-faible avec la cymophane naturelle.
Aluminates	De zinc (gahnite).	Opaque.	Aucun effet appréciable.
Aluminates	De potasse et de soude (verre alumineux).	Transparent.	Jaune verdâtre.
Silicates d'alumine. Anhydres	Disthène.	Translucide.	Rouge très-pur et vif.
Silicates d'alumine. Anhydres	Andalousite.	Légèrement translucide ou opaque.	Rouge très-pur et vif.
Silicates d'alumine. Anhydres	Sillimanite.	Translucide.	Rouge (teinte très-faible).
Silicates d'alumine. Hydratés	Halloysites, argiles, etc.	Opaque.	Inappréciable ou verdâtre très-faible.
Silicofluate d'alumine	Topaze.	Transparent jaune ou rose.	Rouge très-pur.
Silicates alumineux et alcalins. Anhydres	Feldspath andulaire.	Transparent.	Quelques échantillons sont rouge très-faible, d'autres à peine visibles.
Silicates alumineux et alcalins. Anhydres	Orthose, albite, etc.	Opaque.	Aucun effet appréciable.
Silicates alumineux et alcalins. Anhydres	Amphygène, etc.	Transparent.	Verdâtre très-faible.
Silicates alumineux et alcalins. Hydratés	Mésotype, apophyllite, etc.	Translucide.	Quelquefois verdâtre faible, la plupart du temps aucun effet appréciable.
Silicates d'alumine et de chaux ou à base terreuse. Anhydres	Grenat, euclase, cordierite.	Id.	Aucun effet appréciable.
Silicates d'alumine et de chaux ou à base terreuse. Anhydres	Émeraude.	Id.	Quelquefois action très-faible.
Silicates d'alumine et de chaux ou à base terreuse. Anhydres	Anortite.	Id.	Rouge orangé faible.
Silicates d'alumine et de chaux ou à base terreuse. Anhydres	Harmotome.	Id.	Jaune verdâtre.
Silicates d'alumine et de chaux ou à base terreuse. Hydraté	Préhnite.	Id.	Jaunâtre.
Fluorure double d'aluminium et de sodium.	Cryolite.	Id.	Verdâtre très-faible.
Sels à base d'alumine.	Chlorure d'aluminium.	Id.	Aucune action appréciable.
Sels à base d'alumine.	Sulfate d'alumine.	Id.	Verdâtre très-faible.
Sels à base d'alumine.	Aluns de potasse et d'ammoniaque.	Transparent.	Verdâtre très-faible.

On reconnaît d'après l'ensemble de ces effets que dans les composés où l'alumine joue le rôle de base, tels que les sulfate, chlorure, fluorure, et même avec l'hydrate d'alumine, on n'observe qu'une émission de lumière verdâtre et nullement la couleur rouge caractéristique indiquée précédemment. La combinaison de l'alumine avec la silice se présente sous d'autres conditions, car avec le disthène comme avec l'andalousite, qui sont des silicates d'alumine anhydre, la lumière émise est d'un rouge très-pur; la sillimanite ne donne qu'un effet beaucoup plus faible : quand le silicate d'alumine est hydraté, cet effet disparaît. La silice semble donc se comporter ici comme un acide ne neutralisant pas tout à fait l'action lumineuse de l'alumine, à moins que ce résultat ne soit dû à ce que la silice ne présente aucun effet lumineux appréciable à nos moyens d'expérimentation.

Avec les aluminates on observe une action du même genre, si ce n'est que la base modifie profondément l'action de l'alumine. Ceux à base de potasse, de soude, sont verdâtres, comme la soude et la potasse; au contraire, celui de magnésie (spinelle) est aussi lumineux rouge que le rubis. Il faut remarquer que dans ce dernier cas l'alumine est combinée avec une base (la magnésie) dont l'affinité pour elle est assez faible, et d'un autre côté, que la magnésie elle-même donne une émission de rayons rouges quand elle est placée dans le phosphoroscope. L'aluminate de glucyne naturelle (cymophane) est à peine lumineux; la cymophane artificielle préparée par M. Deville donne au contraire une faible lueur jaune-orangée.

La plupart des silicates alumineux et alcalins, tels que les feldspaths, ne donnent plus de lumière rouge; comme le silicate d'alumine anhydre a une action très-nette et facile à reconnaître, du moment que les lueurs émises n'offrent plus la teinte rouge, on doit en conclure que dans les combinaisons telles que les feldspaths, l'alumine est probablement combinée avec la soude ou la potasse sous forme d'a-

luminate, et que la silice se trouve mélangée à ce dernier corps ou combinée avec lui. Du reste, en faisant fondre de l'alumine avec du verre, si la proportion de verre dépasse 8 à 9 dixièmes, on obtient des masses fondues et translucides dans lesquelles on a beaucoup de peine à retrouver l'action caractéristique de l'alumine; cette dernière forme avec l'alcali que contient le verre, de l'aluminate de potasse ou de soude dont la lumière émise est verdâtre, et le mélange de ce corps avec le verre fondu donne lieu à une masse phosphorescente présentant une nuance jaune-verdâtre bien différente de la nuance rouge du silicate d'alumine; cependant, le spectre obtenu avec la lumière émise par un verre contenant 8 parties de verre pour 2 d'alumine est presque aussi long que le spectre solaire lumineux, si ce n'est que la partie jaune et verte est moins brillante; à l'extrémité rouge on retrouve deux parties lumineuses qui correspondent aux espaces 6 et 7 de la *fig.* 2 relative à l'alumine.

Dans les silicates d'alumine où il entre de la chaux et de la baryte, le caractère propre de ces dernières bases se retrouve (couleur jaune ou jaune-orangée), et l'effet caractéristique de l'alumine est pour ainsi dire détruit comme dans les feldspaths.

En somme, quatre substances donnent une émission de lumière rouge que l'on pourrait confondre de prime abord : ce sont : 1° l'alumine (coryndon), 2° l'aluminate de magnésie (spinelle), 3° le silicate de magnésie anhydre (disthène, andalousite et sillimanite); 4° la topaze. Mais, si dans le phosphoroscope l'action paraît la même, l'analyse de la lumière à l'aide du prisme D, *Pl. I*, suffit, comme on va le voir, pour montrer les différences qui existent entre elles.

Spinelles. — Les spinelles ont en général la même couleur que les rubis, et dans le phosphoroscope l'effet lumineux a la même nuance et la même durée de persistance appréciable; mais la composition de la lumière émise est

différente. Tandis que le spectre de l'alumine, *Pl. II*, *fig.* 2 est caractérisée par les trois espaces brillants β, γ et δ très-nets et bien espacés, celui du spinelle paraît former une seule image α, β, δ, *fig.* 3, traversée par deux bandes noires fortes et nettement arrêtées, et composées elles-mêmes d'une réunion de raies noires placées très-près l'une de l'autre; la partie brillante β qui sépare ces deux bandes est un peu moins large et un peu moins réfrangible que la bande brillante β du spectre de l'alumine : ainsi, avec cette dernière, la partie β est à droite de la raie B du spectre lumineux, tandis qu'avec le spinelle elle est à gauche. Si l'on superpose dans le phosphoroscope un coryndon et un spinelle, on voit simultanément les deux spectres représentés, *fig.* 2 et 3, et les deux parties brillantes β sont très-près l'une de l'autre, mais ne se correspondent pas. Si la lumière émise est intense, on distingue d'autres raies noires : parmi celles que l'on voit nettement il y en a deux très-fines dans la partie α, puis cinq dans la partie δ : ces dernières sont équidistantes, à l'exception de la deuxième et de la troisième. La traînée lumineuse se prolonge un peu vers D et donne une trace de lumière jaune-verdâtre.

Tel est l'effet obtenu avec les petits spinelles octaèdres ou bien avec les fragments de spinelles cristallisés naturels. J'ai remarqué que des petits spinelles roulés ont donné un spectre moins net, sans indication bien définie des deux raies β et quelquefois avec une bande de lumière verte et bleuâtre; je pense que ce dernier effet provient de ce que les corps peuvent renfermer soit de l'eau, soit un alcali. D'un autre côté, si l'aluminate de magnésie a un excès d'alumine, les effets des deux substances se superposent et les raies peuvent disparaître.

Les spinelles violets sont fluorescents rouges comme les rubis; aussi, peut-on placer, comme ces derniers, les cristaux de spinelle devant la fente disposée à l'extrémité de la lunette H, *Pl. I*, et en les éclairant avec la lumière bleue

et violette, obtenir un spectre bien net : ce spectre offre les raies et bandes indiquées plus haut.

Si l'on prépare l'aluminate de magnésie par le mélange d'une dissolution d'alun ammoniacal et de sulfate de magnésie dans laquelle on précipite l'alumine et la magnésie par l'ammoniaque, et qu'on élève à la température rouge le précipité, on a une matière qui a les propriétés lumineuses du spinelle.

Disthène. — Le disthène cristallisé, taillé en lamelles, blanc ou bleu, produit le même effet et offre la même composition lumineuse dans les deux cas ; la quantité de lumière émise étant moindre qu'avec les deux substances précédentes, il est plus difficile d'étudier sa composition ; on reconnaît cependant, comme avec le spinelle, un espace lumineux $\alpha\delta$, *Pl. II*, *fig.* 4, séparé par deux bandes obscures β, lesquelles partagent le spectre en trois, α, β, δ ; mais la partie lumineuse β est plus large avec le disthène qu'avec le spinelle et n'est pas située à la même place ; elle correspond exactement à la partie lumineuse β du coryndon. En outre, les deux raies noires apparaissent moins nettement découpées. L'andalousite donne des effets analogues à ceux que produit le disthène, mais avec moins d'intensité ; la sillimanite est encore moins lumineuse, quoiqu'avec la même nuance. Quant à la staurotide, qui est toujours très-colorée et qui contient une grande quantité de fer, elle n'a donné aucune action appréciable.

Topaze. — Les cristaux de topazes jaunes, roses, blanches du Brésil ou de Sibérie, donnent, comme les substances précédentes, une belle couleur rouge dans le phosphoroscope ; la nuance est beaucoup moins vive qu'avec le rubis et le spinelle et est peut-être un peu moins intense que celle donnée par le disthène ; mais, tandis qu'avec les trois substances précédentes la durée de la persistance de l'impression lumineuse est plus grande que $\frac{1}{100}$ de seconde (*voir* page 52), avec la topaze la lumière ne commence à être visible qu'en tour-

nant assez rapidement le phosphoroscope, ce qui donne 2 à 3 millièmes de seconde pour limite de la durée au delà de laquelle on n'a plus d'émission lumineuse ; le maximum d'effet est obtenu avec une vitesse qui conduit à observer le corps $\frac{1}{1000}$ de seconde après l'action de la lumière. Ainsi, avec ce corps, la durée de la persistance est moindre qu'avec les trois composés précédents. Quant à la composition de la lumière émise, elle se rapproche beaucoup de celle du disthène, et l'image vue au prisme n'a qu'une seule partie visible comprise entre les mêmes limites, mais sans apparence de bandes et de raies, peut-être en raison de la faible intensité lumineuse. Ce motif m'a engagé à ne pas figurer l'étendue du spectre donné par la topaze sur la *Pl. II*.

Toutes les topazes qui ont été étudiées n'ont pas présenté l'effet de lumière dont il est question ; les topazes cristallisées rouges, roses, jaunes plus ou moins pâles ont donné une émission de lumière rouge, mais les topazes blanches roulées du Brésil n'ont offert aucune action appréciable : ce résultat tient à ce que l'effet est beaucoup trop faible pour être manifesté, ou bien à ce que l'on a désigné sous le nom de topaze roulée un autre minéral que la topaze prismatique proprement dite, ou une substance ayant une composition chimique différente.

L'analogie frappante des effets de la topaze cristallisée et du disthène, et l'observation faite avec le double fluorure d'aluminium et de sodium, et avec les sels d'alumine, lesquels montrent que la teinte caractéristique rouge de l'alumine est détruite, conduisent à admettre que l'alumine dans la topaze est à l'état de silicate, et que le fluorure n'intervient pas dans la production des effets lumineux; il résulte de là que le disthène et la topaze, sous le rapport de la lumière émise, paraissent être des minéraux très-voisins l'un de l'autre.

Les quatre substances dont on vient de parler, l'alumine,

le silicate d'alumine, l'aluminate de magnésie et la topaze, sont impressionnables entre les mêmes limites de réfrangibilité du spectre, c'est-à-dire depuis l'extrême rouge jusqu'au delà du violet et conduisent aux mêmes observations que celles faites avec le coryndon (page 52); seulement, avec le spinelle il y a au commencement du bleu du spectre un espace où il semble que la matière soit moins impressionnée qu'en deçà et qu'au delà; il y aurait donc en cet endroit un minimum d'intensité du spectre actif sur le spinelle.

On a vu plus haut que les sels à base d'alumine n'avaient qu'une action assez faible dans le phosphoroscope, et que les aluminates alcalins étaient dans le même cas; on pourrait alors attribuer le peu d'action des silicates alumineux et alcalins à ce que l'alumine dans ces derniers corps est à l'état d'aluminate.

Les argiles n'offrent aucune action appréciable; mais quand elles sont fortement calcinées, elles donnent une lumière jaunâtre peut-être par la présence du verre résultant de la fusion de la silice au moyen de la potasse qui se trouve ordinairement dans les argiles. Tel est l'effet produit en particulier avec la porcelaine qui donne une teinte jaune dans le phosphoroscope.

Il y a encore deux minéraux alumineux que l'on doit citer, et qui ne donnent aucun effet : ce sont la tourmaline et l'axinite (silico-borates d'alumine), dont la composition est, comme on le sait, fort compliquée; le dernier corps surtout est à signaler, car il renferme une assez forte proportion d'alumine et de chaux.

§ IV. — *Diamants.*

Le carbone à l'état de diamant est doué d'une action remarquable; cet effet tient évidemment à la constitution moléculaire de ce corps, puisque le charbon ordinaire ne jouit pas des mêmes propriétés.

J'ai annoncé dans le Mémoire précédent que, bien que

les diamants ne soient pas semblables et qu'un certain nombre paraissent bleus dans les rayons ultra-violets, néanmoins dans le phosphoroscope ils offrent une teinte jaune légèrement orangée. Depuis, j'ai étudié un beaucoup plus grand nombre d'échantillons de ce corps et j'ai reconnu que l'effet n'est pas aussi simple que je l'avais supposé. On va voir que l'on peut observer, suivant les échantillons, une lumière jaune, ou bien une lumière bleue semblable à celle que ce corps peut émettre dans la partie ultra-violette du spectre solaire, ou bien le mélange des deux teintes.

Si l'on expose à l'action des rayons solaires des diamants naturels ou des diamants taillés, et qu'on vienne à les présenter à l'observateur dans une chambre noire ainsi que l'a proposé Dufay (1), un très-grand nombre de ces diamants (en général moitié) paraissent phophorescents, et tous ceux que j'ai examinés offrent une émission de lumière jaune plus ou moins vive, quoique en général très-faible, mais assez persistante, puisqu'elle peut durer plus d'une heure. Cependant, les diamants qui ne présentent pas d'effets par ce mode d'action, peuvent devenir actifs quand on fait usage de la lumière des décharges électriques excitées très-près de ces corps et ainsi qu'on l'a dit plus haut, page 44. Après la cessation des décharges, ils offrent une faible lumière jaunâtre qui n'est pas sensible par le premier moyen d'expérimentation, en raison de l'intensité moindre de la lumière active; en opérant ainsi je n'ai pas trouvé de diamants taillés ou non qui n'aient présenté d'effet, les uns étant plus actifs que les autres, sans reconnaître les motifs de cette différence.

---

(1) Dans le premier Mémoire, *Annales de Chimie et de Physique*, tome LV, page 9, j'ai attribué l'observation d'un diamant lumineux par insolation à Boyle; ce dernier a observé la lumière émise par l'effet du frottement. Il paraît que c'est Dufay qui a observé, en 1735, la lumière émise par le diamant et par quelques pierres précieuses, après leur insolation (voir *Mémoires de l'Académie*, 1735, tome LIII, page 347).

Lorsqu'on place les diamants dans la partie ultra-violette du spectre solaire, ou bien lorsqu'on les examine à l'aide des décharges électriques excitées dans l'air raréfié, un certain nombre d'entre eux s'illuminent avec une teinte bleue analogue à celle que produit le sulfate de quinine, d'autres ne semblent pas donner d'action appréciable. Les diamants qui offrent cet effet sont en général ceux qui sont les plus lumineux jaunes après l'action du rayonnement et comme on vient de le voir plus haut. L'arrangement moléculaire qui donne lieu à l'émission de la lumière bleue dans un certain nombre de diamants est telle, que ceux-ci vus à la lumière diffuse ont une légère teinte bleuâtre, et dans un diamant que j'ai eu entre les mains, l'effet était si énergique, que la teinte générale du corps était bleu clair.

Si l'on place ces diamants dans le phosphoroscope par transparence et qu'on les éclaire vivement au moyen des rayons solaires, on observe les effets suivants : en général, par un mouvement lent des disques de l'appareil, ils deviennent lumineux avec une teinte jaune légèrement orangée ; tous ceux qui sont moyennement phosphorescents conservent cette teinte jaune, quelle que soit la vitesse du phosphoroscope, et même quand les disques font 400 révolutions par seconde, c'est-à-dire lorsque le temps qui sépare le moment où l'on voit le corps de l'instant où il est frappé par la lumière blanche est environ $\frac{1}{2}$ millième de seconde.

Les diamants bien lumineux ne sont jaunes-orangés que par une faible vitesse du disque du phosphoroscope, et la lumière change avec la vitesse de rotation du disque de façon à passer à une teinte bleu clair en présentant des teintes violacées intermédiaires. Parmi ceux-ci, quelques-uns n'offrent jamais qu'une lumière violacée, quelle que soit la vitesse du disque jusqu'à la limite que l'on a pu atteindre, peut-être parce que les lumières jaunes et bleues émises en même temps ont une intensité comparable et que l'on observe la teinte composée résultant de la réunion des

deux; d'autres diamants sont d'abord jaunes, mais deviennent complétement bleu clair en imprimant une certaine vitesse à l'appareil, de sorte que l'intensité de la lumière bleue est bien supérieure à celle de la lumière jaune. Parmi ces derniers, j'en ai vu qui sont jaunes-orangés quand on tourne lentement le phosphoroscope, puis qui deviennent bleuâtres quand la vitesse du disque est de 100 tours par seconde, et dont la teinte est tout à fait bleue lorsque cette vitesse est double. Ainsi, dans ce cas, la durée de la persistance de la lumière bleue paraît inférieure à $\frac{1}{1000}$ de seconde et elle n'est pas appréciable après $\frac{1}{200}$ ou $\frac{1}{300}$; la lumière jaune au contraire peut se prolonger pendant plusieurs minutes. Du reste, on ne peut préciser la durée exacte de la persistance lumineuse, car, d'après ce qui a été dit page 47, la limite jusqu'à laquelle s'étendent les effets perceptibles dépend de l'intensité des rayons actifs.

On ne peut prévoir à priori quels sont les diamants qui offrent ce curieux changement de teinte dans le phosphoroscope suivant la vitesse de l'appareil, car la durée de la persistance de la lumière bleue est très-variable. Je citerai entre autres les résultats suivants: Deux diamants taillés faisant partie d'une parure étaient à peu près aussi lumineux l'un que l'autre, après les avoir exposés à la lumière solaire avant de les transporter dans la chambre noire; ils étaient également bleus dans la partie ultra-violette du spectre, et cependant placés dans le phosphoroscope, l'un est resté jaune-orangé, quelle que soit la vitesse de cet appareil, et l'autre est devenu bleu clair comme ceux dont j'ai parlé plus haut; la durée de la persistance de la lumière bleue est donc différente avec chacun d'eux. D'un autre côté, un diamant de nature appartenant au Muséum (de ceux que les lapidaires nomment *boort*) et qui résulte d'une agglomération de petits cristaux disposés en tous sens, diamant qui est légèrement bleuâtre au jour et très-lumineux bleu dans les rayons ultra-violets, est devenu presque immédiate-

ment bleu dans le phophoroscope; avec une vitesse supérieure à celle qui donne $\frac{1}{2}$ ou $\frac{1}{3}$ de seconde à la persistance de l'impression lumineuse, on a distingué à peine une teinte verdâtre suffisante néanmoins pour montrer l'émission d'une faible quantité de lumière jaune; mais aussitôt que le disque a tourné un peu plus rapidement, et pour une durée de persistance inférieure à $\frac{1}{4}$ de seconde, le cristal est devenu bleu, et son maximum d'action a paru atteint vers $\frac{1}{1000}$ de seconde.

On voit, d'après cela, que le diamant présente deux effets lumineux bien tranchés : d'abord une lumière jaune-orangée plus ou moins vive que l'on observe avec tous les échantillons essayés et qui semble tenir à la constitution moléculaire du corps; cette lumière a une intensité et une persistance plus ou moins grande, par une cause qui n'est pas encore connue; en second lieu, une lumière bleue dont l'intensité peut être très-vive, dont la persistance est également variable, qui est en général de courte durée, mais qui ne dépasse pas $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{4}$ de seconde; cette persistance de lumière bleue produit ce que l'on avait nommé la fluorescence du diamant. Comme ce second effet lumineux ne se manifeste pas avec tous les diamants et peut même manquer complétement, ce qui n'a pas lieu pour la lumière jaune, on est porté à croire qu'il dépend d'un état physique particulier qui n'est pas essentiel à la constitution du corps.

Ces effets lumineux ne résultent pas d'une émission de rayons simples, et les teintes jaunes et bleues sont des teintes composées par la réunion des rayons différemment réfrangibles. L'analyse de la lumière par réfraction met ce fait en évidence : si un diamant est assez fortement lumineux jaune, et qu'on tourne lentement le phosphoroscope, on voit une image $\alpha\beta$ (*Pl II*, *fig*. 5), sans apparence de lignes noires et qui correspond à la partie la moins réfrangible du spectre, depuis le rouge orangé C jusqu'au milieu du vert. Quand on augmente la vitesse de rotation, cette partie du spectre

ne change pas, mais une seconde trace lumineuse $\gamma\delta$ s'ajoute à la première; elle est verdâtre d'un côté, puis tourne au violet de l'autre. Le spectre total, qui est assez étendu, se compose alors de $\alpha\beta\gamma\delta$ avec un minimum d'intensité au milieu du vert près de F, à un tiers environ de la distance FD. Ces deux parties $\alpha\delta$, $\gamma\delta$ ont des intensités comparatives bien différentes suivant les échantillons essayés; si le diamant ne présente pas de teinte bleue pour une certaine vitesse du phosphoroscope, la seconde partie du spectre $\gamma\delta$ n'est pas appréciable.

Il est facile de reconnaître d'après ces résultats, que les teintes jaunes-orangées et bleues proviennent d'un mélange de rayons différemment colorés, mais correspondent à des actions que l'on distingue aisément à l'aide de la réfraction. On voit aussi que lorsque la lumière bleue se produit, l'intensité lumineuse totale ne fait qu'augmenter et la lumière jaune primitive existe toujours. Ces résultats montrent donc que des vibrations de vitesse différente, et qui n'ont pas la même persistance, peuvent exister simultanément dans le même corps sans se nuire et ne se manifestent pas successivement après l'action lumineuse incidente. Ce résultat pouvait être prévu : car, si l'on réfléchit au jeu de l'appareil, on doit comprendre que les vibrations excitées dans le corps subsistent même sous l'action de la lumière incidente, et dès lors, du moment que l'on fait tourner l'appareil de plus en plus vite, ce sont les vibrations dont la persistance est la plus longue qui doivent se présenter d'abord; les autres n'apparaissent que successivement, mais doivent exister en même temps que les premières.

Les effets précédents ont été obtenus en éclairant les diamants avec la lumière blanche ; il est important d'examiner comment ils se modifient en se servant de rayons d'une réfrangibilité parfaitement déterminée. Les résultats ont alors moins de netteté, car cette substance est loin d'être aussi lumineuse que les matières dont il sera question dans

les paragraphes suivants; néanmoins, on a pu constater d'abord en éclairant successivement les diamants placés au milieu du phophoroscope, par les différents rayons d'un spectre solaire d'une petite étendue et très-intense, que les limites des rayons actifs étaient différentes pour chacun d'eux. Les diamants lumineux jaunes et ceux jaunes et bleus sont impressionnables depuis D ou E environ, c'est-à-dire depuis le jaune prismatique, jusqu'au delà du violet; ceux qui sont faiblement jaunes et fortement bleus ont présenté une limite du côté des rayons les moins réfrangibles, qui n'est pas aussi rapprochée du rouge; elle a paru être voisine de F. En faisant tourner lentement ou rapidement l'appareil, l'effet jaune-orangé a été sensible dans toute l'étendue de la partie active sur les diamants examinés, tandis que l'effet bleu n'a été manifeste que depuis la raie F du bleu, jusque dans les rayons extra-violets.

Supposons donc qu'un diamant capable de présenter le changement de nuance de l'orangé au bleu soit fixé dans le phosphoroscope et qu'on promène l'appareil dans le spectre en pénétrant par le violet et en marchant du côté du rouge; on trouve alors qu'avec le maximum de vitesse de l'appareil le diamant est bleu dans le violet et le bleu, puis sa nuance change et passe au jaune, et plus loin tourne à l'orangé à mesure que l'on s'approche de l'orangé du spectre solaire.

On peut manifester d'une autre manière l'action des rayons de diverse réfrangibilité : il suffit, comme on l'a dit à propos de l'alumine, de placer sur la route des rayons solaires qui éclairent le corps *m* (*Pl. I*) des écrans E formés avec les liquides cités page 42; l'écran de chromate jaune de potasse ne donne au diamant que la coloration orangée-jaune; l'écran bleu donne, au contraire, les deux effets à peu près comme la lumière blanche.

On voit, d'après cela, que non-seulement le diamant rendu actif émet des rayons différemment colorés dont la persis-

tance est inégale, mais encore que ces rayons peuvent être excités par différentes parties du rayonnement lumineux : ces rayons peuvent être produits tous sous l'influence des rayons les plus réfrangibles, mais à mesure que la réfrangibilité des rayons actifs diminue, la quantité de rayons donnés par le corps diminue en même temps que sa couleur change, de sorte que la longueur d'onde de la lumière émise n'est pas plus petite, mais se trouve au moins égale et en général plus grande que celle de la lumière incidente. Cela ne veut pas dire que la limite de l'action du spectre soit donnée par la couleur de la lumière la moins réfrangible qui soit émise, c'est-à-dire qu'un corps dans la lumière duquel se trouve de l'orangé doive être excité par l'orangé du spectre, car les rayons verts, bleus, etc., peuvent exciter des rayons orangés dont la longueur d'onde est plus grande ; mais on doit conclure de ce qui précède que si les rayons orangés sont actifs, ils ne pourront donner tout au plus que de l'orangé et du rouge et non pas du vert ou du bleu.

Ces conclusions résultent des études entreprises avec les différentes substances examinées dans ce travail, et sont plus faciles à déduire des résultats obtenus avec des corps tels que l'hydrate de potasse, le fluorure de calcium, comme on le verra plus loin, que de ceux présentés par le diamant.

On doit faire une dernière remarque en ce qui concerne le diamant, savoir que les teintes de la lumière émise sous l'influence de la lumière blanche et en vertu des deux actions dont on a parlé paraissent être complémentaires ; il est vrai que ces teintes résultent du mélange de diverses lumières, et que d'après ce qui vient d'être dit, il n'est pas certain qu'il n'y ait que deux limites à la persistance des différents rayons ; mais comme cette coïncidence a lieu également avec d'autres corps, il est possible qu'elle ne soit pas accidentelle et qu'elle tienne à la nature des phénomènes qui n'est pas encore bien connue.

§ V. — *Composés à base de chaux.*

Les composés de chaux sont intéressants à étudier en raison de l'intensité des effets qu'ils présentent et parce que la chaux semble donner à la plupart d'entre eux la faculté d'émettre de préférence des rayons jaunes et orangés. La chaux est par elle-même assez fortement lumineuse; dans les conditions ordinaires elle ne donne pas d'effets bien sensibles, mais en la calcinant dans un fourneau à vent, elle acquiert une certaine translucidité et devient lumineuse jaune orangé dans le phosphoroscope. La lumière qu'elle émet, quoique peu vive, peut être analysée avec le prisme et on reconnaît alors qu'elle a une réfrangibilité comprise entre les raies C et E du spectre solaire (voir *Pl. II*, *fig.* 6); elle contient donc en abondance les rayons orangés et jaunes et le commencement du vert, mais sans apparence de bandes noires séparant des espaces lumineux comme avec l'alumine et quelques-unes de ses combinaisons.

Si l'on examine les différents sels de chaux, on trouve que la plupart d'entre eux sont lumineux; tels sont le nitrate, le chlorure, etc., qui donnent une lumière verdâtre de peu d'intensité; quant au sulfate, surtout le sulfate hydraté (gypse), il ne présente qu'un effet à peine appréciable. Certaines combinaisons de chaux, naturelles ou artificielles, sont douées d'une action énergique, tels sont le carbonate, le phosphate, le fluorure et les silicates; nous allons passer successivement en revue ces différentes combinaisons, afin de montrer, dans cette classe de corps, combien peuvent varier les effets observés.

Carbonate de chaux. — Dans le premier Mémoire on a vu que le spath d'Islande est orangé dans le phosphoroscope, et cela avec une persistance qui ne se prolonge pas en général au delà de $\frac{1}{3}$ de seconde; l'intensité de la

lumière émise est très-variable, puisque certains échantillons ont une action assez forte, tandis que d'autres donnent un effet plus faible. Il est probable que ces différences tiennent à un état physique du corps, et non pas à la présence de matières étrangères; car en préparant artificiellement du carbonate de chaux on peut obtenir des effets analogues à ceux que donne le spath d'Islande.

Le carbonate de chaux peut donner lieu à une seconde action, c'est-à-dire présenter une émission de rayons bleus plus ou moins verdâtres, et cela sans que l'on puisse prévoir les causes de ces effets. Il y a des cristaux de spath qui ne présentent que la teinte orangée, d'autres qui sont lumineux avec cette teinte, et qui deviennent ensuite bleuâtres quand l'appareil s'arrête; on peut alors voir le corps pendant quelque temps dans l'obscurité. La craie blanche offre un exemple d'un calcaire donnant les deux actions; l'arragonite, comme on le verra, ne donne qu'une émission de rayons bleus.

La lumière électrique provenant des décharges excitées entre les conducteurs d'un appareil d'induction peut servir à reconnaître l'émission des différents rayons orangés et bleus : il suffit de placer sur la petite tablette d'un excitateur le fragment sur lequel on opère et de faire éclater les décharges très-près de sa surface. En tenant les yeux fermés pendant l'action des décharges, et en ne les ouvrant qu'à l'instant où cesse le passage de l'électricité, on peut observer les effets dus à la persistance des impressions reçues par le corps, et même l'émission des rayons orangés si l'on opère convenablement.

L'analyse de la lumière émise montre du reste que, bien qu'un certain nombre de rayons lumineux soient émis par le carbonate de chaux, et que la teinte observée dans le phosphoroscope résulte d'un mélange de rayons, cependant la teinte dominante doit peu varier; en effet, en examinant un cristal de spath d'Islande ou un fragment de carbonate

de chaux bien lumineux orangé au travers du prisme en sulfure de carbone, on reconnaît que les limites de la lumière émise sont les mêmes qu'avec la chaux, et sont, d'une part, la raie C du rouge orangé (*Pl. II*, *fig.* 6), d'autre part, une partie du spectre très-voisine de D dans le commencement du vert. La teinte de l'image $\alpha\beta$ est donc presque toute orangée, passant un peu au rouge en α et au vert en β; mais quand on examine le spath sans employer le prisme, la nuance est sensiblement celle de la partie CD du spectre solaire.

Si le corps placé dans le phosphoroscope est un cristal d'arragonite, on observe une longue trace lumineuse $\gamma\delta$ (*fig.* 7), qui se termine insensiblement en D et se prolonge entre F et G, mais comprenant comme parties les plus vives le vert et le bleu; la nuance dominante de cette image, d'une intensité faible d'ailleurs, est donc le bleu verdâtre. Si, au lieu de spath d'Islande ou d'arragonite, on place dans le phosphoroscope un cristal de carbonate de chaux semblable à ceux dont il va être question plus loin et donnant les deux effets lumineux, on voit simultanément les deux images $\alpha\beta$, $\gamma\delta$, mais chacune avec des intensités variables, suivant les corps, l'un ou l'autre effet pouvant manquer.

Il était important de rechercher dans quelles circonstances ces deux effets peuvent se présenter simultanément ou séparément. J'ai montré, dans le premier travail, que les cristaux rhomboédriques de spath d'Islande présentent en général la teinte orangée, mais que quelques-uns deviennent bleus et verdâtres; l'arragonite, comme on l'a vu, donne la même lumière bleue-verdâtre sans trace d'orangé. La forme cristalline des deux substances est différente, mais en élevant la température de l'arragonite, elle se divise, diminue de densité (au lieu 2,94 la densité devient 2,71), et bien qu'on admette qu'elle est transformée en petits cristaux spathiques, la poussière conserve toujours

la propriété de donner la teinte bleue caractéristique sans lumière orangée.

L'arragonite renferme souvent du carbonate de strontiane et l'on aurait pu penser que ce dernier corps venant modifier l'effet du carbonate de chaux, l'état moléculaire différent ne serait pas la seule cause des deux actions lumineuses observées. Pour répondre à cette objection, j'ai d'abord examiné un très-grand nombre de cristaux naturels, soit rhomboédriques, soit des nombreuses variétés dérivant du rhomboèdre primitif, pensant que les causes qui ont donné lieu aux différences dans la cristallisation ont dû modifier l'état moléculaire en vertu duquel l'émission de la lumière a lieu. Malgré la multiplicité des formes secondaires, on peut ramener celles-ci aux trois formes dominantes suivantes :

1°. La forme rhomboédrique comprenant les rhomboèdres aplatis ou équiaxes et les rhomboèdres inverses;

2°. La forme prismatique;

3°. La forme métastatique et ses modifications.

L'expérience a prouvé que, parmi les rhomboèdres, les équiaxes offrent les teintes orangées les plus vives et que certains d'entre eux donnent ce phénomène lumineux d'une manière très-brillante. Les rhomboèdres ordinaires ont une action analogue, mais en général moins vive; on observe toujours la teinte orangée dans le phosphoroscope, et la persistance ne paraît pas supérieure à $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{2}$ de seconde; quelquefois, cependant, en exposant ces derniers corps à l'action de la lumière solaire et en les rentrant dans l'obscurité, on a une émission des rayons bleus-verdâtres prolongés, mais de faible intensité.

Avec les rhomboèdres inverses, au contraire, la teinte lumineuse orangée est faible et même peut manquer, tandis que la lumière bleue est plus intense et en général domine le premier effet. Ainsi, le carbonate de chaux en romboèdres inverses transparents provenant du Chili n'a

donné qu'une émission de lumière bleue comme l'arragonite, et à peine s'il y avait trace d'orangé. Avec le calcaire qui empâte le sable dans la formation du sable de Fontainebleau, le même effet se produit; mais des cristaux rhomboédriques inverses trouvés dans une géode de la même formation a offert une émission de rayons des deux réfrangibilités orangés et bleus, et même en tournant la roue du phosphoroscope avec une certaine vitesse, le cristal paraissait de diverses nuances dans plusieurs directions et présentait des effets de dichroïsme.

Les cristaux prismatiques de carbonate de chaux ont offert principalement la couleur orangée, avec plus ou moins de vivacité, et les cristaux de forme métastatique ont donné simultanément les deux effets avec une intensité à peu près égale.

D'après ces résultats, l'action dans le phosphoroscope ne dépend pas uniquement de la nature chimique du corps, puisque la chaux carbonatée ne se comporte pas comme l'alumine et ne donne pas toujours le même effet; on voit que si un certain nombre de cristaux de carbonate de chaux présentent la nuance orangée, d'autres comme les rhomboèdres inverses peuvent ne pas donner cette nuance. D'un autre côté l'arragonite ne produit que de la lumière verte-bleuâtre, et doit être placée, au point de vue de la lumière émise dans le phosphoroscope, à côté de ces derniers. Mais si l'arrangement moléculaire est cause de la différence des effets produits, il n'est pas probable que cette différence tienne uniquement à la forme cristalline; car il peut se faire que les modifications physiques qui ont existé au moment où les cristaux se sont formés et qui ont produit les formes différentes, aient été cause d'un arrangement moléculaire spécial d'où sont résultés les effets que l'on observe.

Je dois faire remarquer qu'en parlant des teintes orangées ou vertes-bleuâtres, je n'ai entendu indiquer que les teintes observées directement dans le phosphoroscope, la

lumière émise résultant d'un mélange de rayons de diverses couleurs dont les intensités sont variables; cependant, il faut remarquer que les teintes bleues obtenues avec les différents spaths indiqués plus haut sont moins vertes que celles données par l'arragonite et en particulier par l'arragonite de Vertaison. Il suffit, pour le vérifier, de placer dans le phosphoroscope et superposés un cristal inverse ne donnant que du bleu et un fragment d'arragonite; on voit alors ces deux corps s'éclairer simultanément, mais en présentant des teintes un peu différentes.

Il était important de reconnaître si avec le carbonate de chaux obtenu par double précipitation et ne contenant pas de matières étrangères, on trouverait les mêmes effets que ceux donnés par les cristaux naturels; les résultats obtenus ont vérifié ces prévisions. Pour avoir du carbonate aussi pur que possible, on a pris des cristaux de spath d'Islande transparents et ne donnant que de la lumière orangée dans le phosphoroscope, et après les avoir transformés en nitrate ou en chlorure on a formé de nouveau du carbonate précipité à l'aide de carbonate de soude ou de carbonate d'ammoniaque.

Si la préparation est faite en transformant le spath en nitrate ou en chlorure, l'effet ne paraît pas dépendre de la nature de l'acide, mais plutôt de celle du carbonate alcalin qui donne lieu au carbonate de chaux et de la température à laquelle la double décomposition se produit. Lorsque la précipitation est faite à 100 degrés, le carbonate de chaux obtenu ne donne que la teinte bleue persistante et n'offre à peine et même point de teinte orangée; mais, cependant, avec le carbonate d'ammoniaque cette teinte bleue est plus vive que lorsque l'on emploie le sous-carbonate de soude pour opérer la double décomposition. Si la température à laquelle la réaction qui donne le précipité est de plus en plus basse on distingue les deux effets lumineux décrits plus haut, et lorsque cette température est de 15 degrés environ, une

lame de mica recouverte d'un peu de poussière du carbonate obtenu, paraît jaune-orangé ou bleuâtre dans le phosphoroscope, suivant que l'on place sur la route des rayons lumineux actifs un écran jaune, ou bien un écran bleu-violet, comme on le verra plus loin. J'ai dit plus haut que la nature de l'acide avait peu d'influence sur le pouvoir lumineux du carbonate précipité; cependant, en précipitant le carbonate au moyen d'une dissolution de chlorure de calcium, la lumière jaune-orangée est plus vive qu'en opérant avec le nitrate.

On voit donc qu'avec du carbonate de chaux pur précipité, on peut observer l'un ou l'autre, ou l'un et l'autre des deux effets lumineux; il est possible, toutefois, qu'à 100 degrés, le précipité amorphe soit de l'arragonite, mais comme à 15 ou à 0 degrés, il n'en est pas ainsi, puisque le spath primitif ne donne que la teinte orangée, et que le carbonate formé de nouveau donne les deux teintes, il faut donc que l'état moléculaire seul du carbonate lui donne le pouvoir de présenter tel ou tel effet.

On a fait usage également des sels de chaux parfaitement purs, obtenus au moyen du spath transparent et en divers acides, et les dissolutions neutres ou rendues alcalines ont été placées sous une cloche, reposant sur un plateau en verre; à côté, se trouvait une capsule renfermant des cristaux de carbonate d'ammoniaque, de sorte que la vapeur de ce corps précipitait peu à peu du carbonate de chaux des dissolutions. La plupart de ces dépôts cristallins, lavés et séchés, ont présenté les deux effets lumineux au phosphoroscope, et les dissolutions de chlorure ont donné des teintes orangées plus intenses que les autres. Cependant, en faisant dissoudre du chlorure de sodium à saturation dans une dissolution de chlorure de calcium pur, le précipité n'a offert que la teinte bleue; on sait en effet que les sels renfermés dans le dissolvant peuvent influer sur la forme du corps qui cristallise, ils peuvent donc influer aussi sur leur état physique,

et cet exemple vient montrer que dans ce cas l'état moléculaire est analogue à celui des rhomboèdres inverses de carbonate de chaux et de l'arragonite.

J'ai fait dissoudre différents carbonates de chaux (spath d'Islande transparent, craie, nacre de perle), dans de l'eau renfermant de l'acide carbonique, et les dissolutions de bicarbonates exposés à l'air ont laissé déposer des petits cristaux de chaux carbonatée qui, dans le cas du spath, avaient au microscope la forme spathique; les autres ont donné des formes difficiles à déterminer, mais se rapprochant des formes métastatiques.

Il est probable, d'après ces expériences, que les deux effets lumineux présentés par le carbonate de chaux, même très-pur, ne tiennent pas à des mélanges de matières étrangères, et ne dépendent pas uniquement de la forme cristalline, puisqu'une même forme peut présenter des effets différents; ils dépendent donc d'un état moléculaire que l'analyse optique seule a permis jusqu'ici d'accuser.

Ces deux genres d'effets sont analogues à ceux que présente le diamant; mais si avec ce dernier corps ils peuvent être étudiés séparément par une vitesse différente du phosphoroscope, avec le carbonate de chaux, la durée de la persistance des effets bleus et rouges étant plus grande, ce n'est qu'en arrêtant tout à coup la roue de l'appareil qu'on pourrait les distinguer. Cependant, l'analyse par réfraction et, comme on va le voir, l'action des rayons de diverses réfrangibilités, suffisent pour permettre l'observation de cette double action lumineuse.

Si, au lieu d'éclairer les fragments de carbonate de chaux à l'aide de la lumière blanche, on agit avec les différents rayons du spectre solaire, on observe des effets analogues à ceux qui ont été décrits à l'occasion du diamant, et cela avec plus d'intensité en raison de la plus grande vivacité de la lumière émise. Les fragments de spath d'Islande seulement orangés sont lumineux depuis l'orangé du spectre,

c'est-à-dire depuis une limite comprise entre C et D avec le maximum d'action vers D, et l'effet est encore appréciable jusqu'en H à l'extrême violet. Si la matière offre les deux effets lumineux orangés et bleus-verdâtres, lorsque les rayons actifs correspondent au milieu du spectre vers F la nuance émise par le corps devient bleuâtre, et depuis cette partie du spectre jusqu'au violet la teinte bleue l'emporte; cependant, l'analyse de la lumière par réfraction montre que dans la lumière émise par l'influence des rayons bleus il y a encore de l'orangé. Si le cristal étudié est de l'arragonite, on trouve que ce corps n'est impressionnable que par le bleu, le violet et les rayons extra-violets du spectre. On observe donc ici un effet semblable à celui dont on a parlé page 68, et si l'on promène le corps placé dans le phosphoroscope depuis le violet prismatique jusqu'au rouge, la teinte du carbonate de chaux varie du bleu (quand il donne cet effet) jusqu'à l'orangé, les rayons émis ne paraissant pas avoir une réfrangibilité plus grande que celle des rayons actifs; seulement, de même qu'avec le diamant, les nuances que l'on peut obtenir avec le carbonate de chaux ne sont que des nuances orangées ou du bleu plus ou moins vert. On peut aussi, en se servant d'un écran de chromate jaune de potasse et d'un écran bleu formé par le sulfate de cuivre ammoniacal, rendre lumineux un cristal de spath métastatique ou de carbonate de chaux présentant les deux effets, et donner successivement à la même substance le pouvoir d'émettre une lumière orangée ou bleue-verdâtre avec la même vitesse du disque du phosphoroscope.

L'action exercée par le carbonate de chaux et les modifications qu'elle peut éprouver, permettront d'étudier l'état moléculaire de ce corps dans le test des coquilles et dans différentes roches calcaires, et il est permis d'espérer que l'on aura quelques indications sur les conditions physiques qui ont existé lors de la formation du carbonate de chaux dans ces divers corps. Du reste, l'emploi du phosphoroscope

pourra être utilisé dans un grand nombre de circonstances comme servant à indiquer non-seulement la nature de certaines substances, mais encore leur état moléculaire.

Fluorure de calcium. — Le fluorure de calcium devient lumineux dans le phosphoroscope, en présentant des changements de nuances plus nombreux que le carbonate de chaux et que le diamant. Dans le tableau suivant on a résumé les effets produits avec divers échantillons de spath fluor, d'abord en les éclairant avec la lumière des décharges électriques, comme il a été dit page 44, c'est-à-dire en étudiant l'émission lumineuse qui résulte d'une persistance plus grande que $\frac{1}{2}$ seconde environ, puis ensuite en les exposant dans le phosphoroscope à l'action de la lumière solaire, et enfin en les plaçant dans les rayons extra-violets sans faire usage de l'appareil.

ÉCHANTILLONS DE CRISTAUX de spath fluor.	TEINTE DE LA LUMIÈRE ÉMISE après l'action des étincelles électriques excitées au contact. (Persistance plus grande qu'une demi-seconde.)	TEINTE DE LA LUMIÈRE ÉMISE dans le phosphoroscope par l'action de la lumière blanche.	TEINTE DE LA LUMIÈRE ÉMISE quand le corps est placé dans la partie ultra violette du spectre.
1°. Spath fluor blanc très-limpide.	Lumière faible sans nuance bien nette.	Lumière très-faible sans nuance nette.	0
2°. Spath fluor jaune en cristaux cubiques.	Id.	Lumière orangée faible quand le phosphoroscope tourne lentement, puis verte-jaunâtre avec une vitesse plus grande.	0
3°. Spath fluor vert-bleuâtre.	Bleu indigo assez vif.	Bleu quand le phosphoroscope tourne lentement. La teinte passe ensuite au violet, à l'orangé, puis donne une teinte verte en augmentant la vitesse.	Bleu indigo.
4°. Chlorophane verte très-lumineuse par élévation de température.	Verte, teinte très-vive.	Vert bleuâtre pour un mouvement très-lent, puis jaune orangé, et ensuite vert olive très-vif.	0
5°. Spath fluor bleu clair.	Bleu.	Bleu faible.	Bleu indigo.
6°. Spath-fluor violet.	Bleu indigo assez vif.	Jaune orangé, puis vert jaunâtre par un mouvement plus rapide.	0
7°. Spath fluor violet.	»	Jaune orangé, puis vert.	Bleu faible.

On voit que les n°s 3, 5 et 7 ont été seuls fluorescents. Malgré la différence des effets, on reconnaît une tendance de la matière à présenter trois nuances différentes dans le phophoroscope : 1° émission des rayons bleus de longue durée ; 2° lumière jaune-orangée d'une durée plus courte ; et enfin 3° rayons verts d'une persistance moindre. Les cristaux de spath fluor n° 3 et surtout la chlorophane n° 4 présentent très-net tement ces changements différents.

On sait que si l'on élève la température des fragments de fluorure de calcium colorés, ces fragments deviennent phosphorescents jusqu'à ce qu'ils aient perdu toute leur couleur ; dans cet état ils ne sont plus aptes à devenir phosphorescents par une nouvelle élévation de température. L'expérience a montré que les fragments ainsi décolorés donnent dans le phosphoroscope les mêmes effets qu'avant l'action de la chaleur. L'émission lumineuse qui accompagne l'action de la chaleur, laquelle est en rapport avec l'effet lumineux qui suit l'insolation, n'indique donc pas une destruction de l'état moléculaire en vertu duquel l'effet se produit dans le phosphoroscope, puisque cet effet persiste même après que la matière a cessé d'être phosphorescente par élévation de température.

Le fluorure de calcium présente des effets remarquables quant à la composition de la lumière émise et à la réfrangibilité des rayons actifs ; nous prendrons pour exemple l'échantillon de fluorure de calcium n° 4 (chlorophane ou fluorine verte) comme présentant les effets les plus marqués.

Si l'on analyse la lumière émise en éclairant le corps avec la lumière solaire blanche et en tournant très-lentement la roue du phosphoroscope, on voit que le spectre se compose d'une partie bleue δ, *Pl. II*, *fig.* 9, qui se prolonge jusque dans le vert et qui donne la lueur bleue-verte indiquée plus haut. En tournant plus vite l'appareil et pour une durée de persistance qui n'est pas moindre que $\frac{1}{100}$ de

seconde, on voit apparaître une bande orangée assez vive 6 ainsi qu'une autre α moins lumineuse, et une bande verte assez étroite γ; quant à la teinte bleue δ, elle subsiste toujours. Enfin, quand on fait tourner encore plus rapidement le phosphoroscope et pour une durée de persistance qui ne dépasse pas $\frac{1}{1000}$ de seconde et qui peut être moindre, aux parties lumineuses produites viennent s'ajouter une bande verte γ', très-voisine de γ, et même avec une certaine vitesse, les deux bandes se réunissent en une seule et l'on aperçoit également un peu de lumière entre 6 et γ'. On voit que les changements de nuances correspondent à des parties du spectre différentes : les rayons les plus réfrangibles persistent plus longtemps, puis les moins réfrangibles, et enfin ceux de la partie moyenne du spectre. Ces résultats montrent que le fluorure de calcium, comme le diamant et le spath d'Islande, donne des effets lumineux successifs sans que les rayons qui ont une moindre durée détruisent ceux qui persistent plus. Cependant, on doit remarquer qu'au moment où l'on fait tourner l'appareil de plus en plus rapidement, sans dépasser la vitesse de 300 tours par seconde, il semble que la lumière qui était répandue dans tout l'espace compris entre δ et γ' diminue d'intensité. Mais je n'ai pu distinguer si l'effet ne résulte pas d'une illusion d'optique due à ce que les espaces voisins de la partie du spectre dont il est question et surtout γ' augmentant d'intensité, δγ' devient en apparence plus sombre.

Si l'on suit les changements lumineux qui résultent de l'action des rayons différemment réfrangibles sur le fluorure de calcium on trouve des effets plus complexes qu'avec l'alumine, le diamant et le carbonate de chaux, précisément par ce motif que la persistance de ces différents effets varie dans des limites plus étendues. Il faut opérer avec la fluorine verte pour obtenir les résultats dont il va être question : les limites des parties actives du spectre sont d'une part l'orangé ou près de la ligne C, et d'autre part les rayons extra-

violets; il y a un premier maximum d'action près de E dans le vert et un autre vers G dans le bleu indigo; entre ces deux maxima se trouve une partie du spectre où l'action est beaucoup moins vive et qui correspond au commencement du bleu en F. Si l'on cherche à reconnaître les nuances émises, on remarque que dans le premier maximum, le fluorure dans le phosphoroscope a une teinte plus verte, et cette teinte devient orangée très-faible dans l'orangé à la limite de la partie active du spectre solaire; mais la lumière émise par ce mode d'expérimentation est trop faible pour permettre une analyse complète à l'aide d'un prisme. On ne peut y parvenir qu'en éclairant successivement le corps *m* dans le phosphoroscope, *Pl. I*, à l'aide de rayons qui ont traversé différents écrans colorés et en analysant la lumière émise à l'aide du prisme en sulfure de carbone. On a obtenu ainsi les résultats suivants :

ÉCRANS placés sur la route de la lumière incidente.	TEINTE DU FLUORURE DE CALCIUM. (Fluorine verte vue dans le phosphoroscope.)	PARTIES ACTIVES DU SPECTRE DE LA LUMIÈRE ÉMANÉE DU CORPS.
1°. Sans écran (lumière blanche).	Verte-bleuâtre, puis orangée, et ensuite verte très-vive, suivant la vitesse du phosphoroscope (*voir* page 82).	On observe successivement les parties du spectre α, β, γ, γ' et δ représentées, *Pl. II, fig.* 9.
2°. Écran bleu (dissolution de sulfate de cuivre ammoniacal).	Teintes analogues aux précédentes, mais moins vives, surtout la dernière.	Même composition du spectre que sans écran, mais les intensités lumineuses étant moindres, et surtout $\gamma\gamma'$; l'orangé β est plus pâle et α est à peine visible.
3°. Écran vert (bichlorure de cuivre).	Teinte verte très-vive.	δ est faible et peu étendu, $\gamma\gamma'$ très-intense et β faible.
4°. Écran jaune (chromate jaune de potasse).	Teinte verte très-vive.	δ faible, $\gamma\gamma'$ très-intense, β assez net, α très-faible.
5°. Écran orangé (bichromate de potasse).	Teinte orangée.	δ très-faible, $\gamma\gamma'$ à peine visible, β et α bien nets.
6°. Écran rouge. (Verre coloré en rouge par le protoxyde de cuivre.)	Lueur extrêmement faible et sans teinte appréciable.	L'effet lumineux est trop faible pour permettre de distinguer la réfrangibilité de la partie active.

On voit, d'après ce tableau, que la partie moyenne du spectre ou la partie verte exerce une action toute spéciale et différente de celle des deux extrémités du spectre solaire; elle donne lieu aux rayons verts très-intenses et d'une courte durée qui produisent l'image moyenne verte $\gamma\gamma'$, *fig.* 9. Les rayons les plus réfrangibles, ou la partie FG du spectre, peuvent exciter des rayons des diverses réfrangibilités avec des intensités et des durées inégales, et les rayons orangés ne donnent avec quelque intensité que du jaune et de l'orangé.

Il y a une remarque que je dois faire ici : on a vu qu'avec les écrans orangés, jaunes et verts, qui ne laissent passer que les parties du spectre comprises entre A et F, on avait dans l'analyse de la lumière émise quelque indice de la portion δ, moins longue, il est vrai, que dans la *fig.* 9, mais correspondant au vert et au bleu et par conséquent étant plus réfrangible que les rayons actifs; d'un autre côté, avec l'écran de verre rouge on a une lueur extrêmement faible sans teinte nette, mais qui m'a paru blanche-verdâtre. Ces lueurs, très-faibles il est vrai, mais cependant appréciables, tendaient à montrer que des rayons lumineux peuvent donner lieu, dans certains cas, à de la lumière dont la longueur d'onde est plus courte que celle des rayons actifs, ce qui est contraire aux observations faites jusqu'ici avec les autres corps; j'ai pensé qu'il y avait peut-être là une action secondaire venant compliquer l'effet du rayonnement lumineux : comme la fluorine est assez vivement phosphorescente par l'action de la chaleur, et que le corps *m* placé au foyer de la lentille est échauffé pendant l'expérience, quand on opère avec les écrans rouges, jaunes ou verts, on doit observer simultanément l'action de la lumière et l'action de la chaleur. C'est en effet ce qui a lieu : pour le prouver, on fait chauffer préalablement le fragment de fluorure de calcium; il émet la lumière due à la phosphorescence par élévation de température, puis quand il est revenu

à la température ordinaire et qu'il a perdu sa couleur propre, on le place de nouveau dans l'appareil. L'action de la lumière donne le même effet que précédemment avec les écrans bleus ou sans écran, mais toute trace correspondante à δ n'apparaît plus avec les écrans rouges, jaunes et verts; on retrouve alors les effets observés avec les autres matières.

On peut conclure de là qu'il n'en est pas de même de la chaleur et de la lumière; l'action calorifique excite des rayons lumineux de toute longueur d'onde, tandis que jusqu'ici l'action lumineuse ne donne lieu qu'à des rayons d'une longueur d'onde plus grande, ou au moins égale à celle des rayons actifs.

Le fluorure de calcium permet encore de conclure que les rayons de diverses réfrangibilités peuvent exciter des rayons qui diffèrent également entre eux de réfrangibilité et ayant des durées de persistance inégales; indépendamment de cela, il n'y a aucune relation entre la durée et la réfrangibilité de la lumière émise.

On peut se demander si lors de l'action de la lumière blanche les effets des différents rayons qui la composent doivent tous s'ajouter, et si quelques phénomènes analogues à ceux des interférences ne pourraient pas avoir lieu. Je puis seulement répondre que je n'en ai pas encore observé, et que la lumière blanche m'a paru, jusqu'ici, donner la somme des effets observés séparément avec les différents rayons colorés.

Phosphate de chaux. — Le phosphate de chaux est une substance dont l'action est assez vive, principalement le phosphate naturel. Le biphosphate de chaux artificiel en paillettes a une faible action: fondu, il est transparent, donne une lumière jaune-orangée de moyenne intensité et ne changeant pas de nuance, quand on fait varier la vitesse du phosphoroscope. En analysant la lumière émise par ce dernier corps avec le prisme en sulfure de carbone, on ne voit qu'une seule partie lumineuse sans apparence de maxima

et de minima d'intensité; elle occupe l'orangé, le jaune et une partie du vert, c'est-à-dire l'espace C*b*.

Un cristal de phosphate de chaux naturel blanc (apatite) rendu actif par la lumière blanche, a donné une action lumineuse assez vive jaune-verdâtre, et une seule trace lumineuse vue au travers du prisme comme le phosphate artificiel fondu. Le phosphate vert a présenté au contraire une action particulière et une composition lumineuse remarquable : des fragments de cristaux trouvés près de Jumillac et qui ont une couleur naturelle légèrement verte, ont émis une lumière verte quand le phosphoroscope a tourné lentement, et la teinte est devenue de plus en plus orangée, à mesure que l'appareil a tourné plus rapidement; le maximum a semblé atteint quand le disque du phosphoroscope a fait cent révolutions par seconde, c'est-à-dire pour une durée de persistance lumineuse de $\frac{1}{800}$ de seconde. Vu avec le prisme, l'image se compose de trois bandes lumineuses α, β, γ, équidistantes *Pl. II, fig.* 8, α étant orangé-rouge, β orangé et γ vert. Lorsque l'on fait varier la vitesse du phosphoroscope, la bande verte γ apparaît la première, puis les deux autres avec une vitesse plus grande. Les parties intermédiaires entre α, β et γ sont obscures, mais au delà de γ il y a une faible traînée de lumière verdâtre. La position de la bande orangée β est à noter, car elle correspond à celle de la bande lumineuse β, *fig.* 9, du fluorure de calcium et à la position du maximum de lumière dans le spectre donné par la lumière de la chaux et par celle du spath d'Islande, *fig.* 6. On retrouve encore une émission de lumière de cette réfrangibilité avec les composés où l'effet lumineux de la chaux est prédominant.

En étudiant le spectre obtenu quand on se sert de la disposition représentée *Pl. I*, la lumière émise n'est pas assez vive et l'image est trop large pour que l'on puisse distinguer des raies noires. Cependant il existe des raies dans les images prismatiques, et je ne doute pas que

dans la lumière émise par d'autres corps il n'en soit de même. Il suffit, pour s'en convaincre, d'opérer comme on l'a indiqué pour le rubis et le spinelle, en fixant le fragment de phosphate de chaux vert sur la fente du collimateur H; si l'on place alors en E l'écran bleu foncé et que l'on enlève le phosphoroscope pour laisser arriver directement la lumière bleue concentrée sur le corps, on distingue avec la lunette G l'espace lumineux β au milieu et à côté duquel se trouvent quelques raies noires très-fines. Mais les parties α et γ ne sont pas distinctes en opérant de cette manière, c'est-à-dire n'apparaissent pas nettement par l'action des rayons bleus.

Un fragment d'un gros cristal de phosphate légèrement vert (phosphorite), impressionné par la lumière blanche, a donné les trois bandes α, β et γ, mais avec de la lumière répandue dans toute la partie $\alpha\gamma$, de façon à rendre les limites de ces espaces moins nettes qu'avec la phosphorite chrysolite de Jumillac. Je dois faire remarquer que j'ai employé des fragments de cette dernière substance, de même que des fragments de nitrate d'urane, afin d'avoir simultanément avec les spectres donnés par des corps placés dans le phosphoroscope, des lignes lumineuses parfaitement fixes dont les positions servent de points de repère aux bandes lumineuses ou obscures qui traversent les images prismatiques.

Le phosphate de chaux naturel violet a été plus vivement lumineux que le phosphate vert, et avec une teinte jaune légèrement verdâtre qui n'a pas varié avec la vitesse du phosphoroscope; vu avec le prisme, il n'a donné qu'une image prismatique comprise entre les positions C et F des raies noires du spectre solaire, et dont le maximum d'action a semblé correspondre à la bande γ du phosphate de chaux vert, *fig.* 8.

Si l'on examine quelle est l'étendue active du spectre solaire sur le phosphate de chaux et quelle est la réfrangibilité

des rayons émis, on observe plusieurs maxima d'action, de même qu'en étudiant l'action du spectre solaire sur certains sulfures de strontium et de calcium, comme on l'a fait dans le premier Mémoire. Le phosphate de chaux vert donne cet effet avec beaucoup de netteté; le phosphate violet le produit également, mais d'une manière moins tranchée. Pour l'observer, il faut faire passer par tous les points d'un petit spectre très-lumineux un fragment de phosphate placé au milieu du phosphoroscope : on reconnaît alors que dans les rayons violets il y a une action qui augmente en avançant vers le rouge; dans l'indigo, près de G, cette action a un maximum d'intensité; en passant dans une partie moins réfrangible, l'action diminue bientôt, et en s'approchant de F, à la limite du bleu et du vert, elle augmente de nouveau et l'on observe un second maximum plus fort que le premier; puis, l'action va en diminuant jusqu'à l'orangé. Il est probable que d'autres substances donnent lieu à des différences de même ordre, mais d'une manière moins tranchée.

En se servant d'écrans colorés, le phosphate de chaux ne présente que de très-faibles changements de nuance. Les parties osseuses des animaux, comme les os, les dents, sont assez vivement lumineuses; mais comme, indépendamment du phosphate de chaux, ils renferment du fluorure de calcium, l'effet produit est dû à la réunion de plusieurs matières impressionnables.

Silicates de chaux. — Le silicate de chaux donne une lumière jaune et verte, comme les autres composés de chaux dont nous avons déjà parlé. La wollastonite (bisilicate de chaux) offre deux nuances bien différentes, suivant la vitesse du phosphoroscope; quand on l'éclaire avec de la lumière blanche, cette matière est rouge-orangée lorsque le disque de l'appareil tourne très-lentement, et devient presque immédiatement verte lorsque l'appareil tourne plus rapidement. L'image prismatique donnée par

la lumière émanée du corps n'offre pas d'alternative de lumière et d'obscurité, et va depuis la raie C du rouge jusqu'à moitié de la distance de D à F.

Avec cette matière, comme avec les substances qui donnent des rayons de diverses réfrangibilités, et qui ont par conséquent un spectre lumineux d'une certaine étendue, on retrouve les mêmes effets qu'avec le fluorure de calcium, le carbonate de chaux, le diamant, etc., c'est-à-dire que la réfrangibilité de la lumière incidente a une grande influence sur celle des rayons émis par les corps : si l'on place sur la route du faisceau de rayons solaires qui pénètre dans l'appareil un écran jaune de chromate de potasse, le bisilicate de chaux est jaune et reste jaune-orangé, quelle que soit la vitesse de l'appareil; car on a vu qu'un corps ne donne pas de rayons d'une réfrangibilité plus grande que celle des rayons actifs. Avec un écran de sulfate de cuivre ammoniacal, il donne une émission de lumière verte.

Il y a un très-grand nombre de minéraux dans la composition desquels entrent la silice, la chaux, l'alumine et d'autres matières; souvent ces substances sont lumineuses, d'autres fois elles ne présentent aucune action. L'axinite ainsi que la tourmaline, qui sont des silico-borates d'alumine et de chaux, ne donnent aucun effet; cependant le silicate de chaux, le borate de chaux et l'alumine sont séparément des substances actives.

Le pyroxène et l'amphibole, qui sont des doubles silicates de chaux et de magnésie renfermant plus ou moins de fer, sont lumineux dans le phosphoroscope, le pyroxène l'étant un peu plus que l'amphibole, en raison peut-être de la plus grande proportion de chaux qu'il contient. Dans l'un comme dans l'autre minéral, les variétés incolores ou peu colorées sont seules actives; quand la proportion de fer dépasse une certaine limite, on n'observe plus aucun effet. La variété de pyroxène appelée *diopside*, blanche ou légèrement verdâtre, donne une lumière jaune-orangée, dans

laquelle on reconnaît le caractère de coloration des composés de chaux; le spectre obtenu avec la lumière émise par ce corps est représenté *Pl. II, fig.* 11 : on distingue une bande lumineuse α, voisine de la ligne C, puis un espace obscur αб, et ensuite une bande faiblement lumineuse allant jusque près de F. L'amphibole tremolite donne aussi une lumière jaunâtre, mais moins vive que le pyroxène; il en est de même de l'amiante.

Le sphène, qui est un silico-titanate de chaux, est impressionnable et donne une lumière jaune-orangée de moyenne intensité; cette lumière, comme celle émise par les deux minéraux précédents, ne change pas sensiblement de nuance quand on fait varier la vitesse du phosphoroscope.

La leucophane est une substance dont la composition est fort complexe (double silicate de chaux et de magnésie, renfermant du fluorure de sodium), mais que l'on doit citer, car elle donne une action vive dans le phosphoroscope. Éclairée avec la lumière solaire blanche, elle offre une émission de lumière orangée dont le spectre est représenté, *Pl. II, fig.* 10. Ce spectre est formé de cinq parties lumineuses séparées par des intervalles obscurs : une portion rouge α est très-pâle; la bande б orangée est assez vive; ensuite vient une bande verte γ moins brillante et séparée d'une autre partie verte beaucoup plus faible par un espace obscur; enfin en δ se trouve un espace bleu de faible intensité et dont les limites sont mal définies. En somme, sous le rapport de la lumière émise, la substance dont il s'agit se rapproche plus du fluorure de calcium que tout autre corps.

L'étendue de la partie active du spectre solaire sur cette substance est assez grande, et l'on y remarque deux maxima d'action, l'un vers F, l'autre près de G, comme avec le phosphate de chaux; seulement, les effets ne sont pas aussi tranchés que lors de l'emploi de cette dernière substance.

Quant à ce qui concerne l'action de rayons différemment

réfrangibles sur ces divers silicates, on ne pourrait répéter que ce qui a été dit plus haut à propos des autres corps : la réfrangibilité des rayons émis dépend de la réfrangibilité des rayons actifs, et n'est pas plus grande, de sorte qu'en prenant pour rayons incidents les rayons orangés, jaunes, verts ou bleus, la substance active présente des changements de nuance faciles à prévoir et analogues à ceux du fluorure de calcium, du phosphate et du bisilicate de chaux.

Sulfures de calcium. — Les sulfures de calcium, qui sont compris parmi les phosphores artificiels décrits dans le premier travail (*Ann. de Chimie et de Physique*, t. LV, p. 25 et suivantes), sont lumineux dans le phosphoroscope, et donnent en général une lumière analogue à celle qu'ils répandent pendant un temps assez long après leur exposition préalable à la lumière solaire ou diffuse. Comme ils sont opaques, quand on veut les placer dans le phosphoroscope par transparence, il suffit d'en réduire en poussière une petite quantité, et de fixer cette poussière sur une lame de mica avec de la gomme arabique, pour observer les effets lumineux pendant le mouvement de l'appareil.

Les sulfures qui ont été examinés particulièrement sont :

Le sulfure de calcium lumineux rouge-orangé nº 1. (*Voir* p. 55 du premier Mémoire.)

Le sulfure de calcium lumineux vert nº 4. *Id.*

Le sulfure de calcium lumineux bleu nº 5. *Id.*

Les deux premiers n'ont donné que des nuances orangées et vertes, avec une composition lumineuse analogue à celle présentée par le spath et l'arragonite, sans indication de raies noires ou de bandes lumineuses. Mais la préparation nº 5 a donné une teinte bleue très-belle et plus ou moins claire suivant sa préparation. Si le sulfure bleu a été préparé par la calcination de coquilles d'huîtres avec le persulfure de potassium, des fragments de ces coquilles sont bleus quand le phosphoroscope tourne lentement, et de-

vient tantôt blancs, tantôt jaunâtres quand il tourne vite, preuve de la présence d'une matière (la chaux), dont l'effet s'ajoute à celui du sulfure bleu, pour changer la composition de la lumière émise.

En choisissant un fragment très-lumineux et qui donne cette teinte blanche, la lumière émise, analysée avec le prisme, donne une étendue prismatique presque égale à BH avec un minimum d'action dans le vert.

Si l'on fait préalablement chauffer ce corps, et qu'une fois refroidi et sortant de l'obscurité on le place dans le phosphoroscope, en l'éclairant avec les lumières rouge, orangée, etc., on observe les effets suivants :

Écrans.	Teinte de la matière.
Verre rouge	aucun effet appréciable.
Ecran orangé (bichromate de potasse).......	orangé.
— jaune (chromate jaune de potasse)....	jaune.
— vert (bichromate de cuivre)........	jaune.
— bleu (sulfate de cuivre ammoniacal).	bleu clair.
Lumière blanche........................	blanc.

La lumière, analysée par réfraction, montre qu'à mesure que la réfrangibilité de la lumière active augmente, le spectre gagne en étendue, et qu'il n'y a pas de rayons émis plus réfrangibles que les rayons actifs. Si, au contraire, on commençait par opérer avec la lumière blanche incidente, puis avec des rayons de moins en moins réfrangibles, on aurait avec les écrans jaunes et verts pendant un certain temps une trace de lumière bleuâtre correspondante à FG; cet effet serait dû à ce que la matière, déjà impressionnée, étant fortement phosphorescente, luit également par élévation de température et par l'action du rayonnement. On a donc des effets complexes comme avec le fluorure de calcium (*voir* page 85); pour les éviter, il faut, comme on l'a dit, élever préalablement la température du corps,

et l'impressionner en commençant par les rayons les moins réfrangibles ; on observe alors les mêmes effets qu'avec le fluorure de calcium et la potasse et ainsi qu'on le verra plus loin.

Il y a d'autres composés à base de chaux qui doivent leur impressionnabilité à la présence de cette substance ; je ne les ai pas essayés tous, mais j'ai pu constater que le borate de chaux donne une émission de lumière verdâtre faible, peut-être plus jaune que l'acide borique fondu. Quelques échantillons de tungstate de chaux naturel ont donné un effet, d'autres sont restés inactifs. Différentes matières vitrifiées actives renferment également de la chaux, et je ne doute pas que cette base ne donne quelque activité aux différents verres impressionnables Du reste, dans le paragraphe suivant, je citerai la composition de verres dont j'ai pu étudier les effets lumineux.

§ VI. — *Composés à bases alcalines ou terreuses.*

Composés à bases de potasse et de soude. — A côté des substances contenant de la chaux, je devrais naturellement placer celles qui renferment de la strontiane et de la baryte ; mais comme dans l'étude faite ici on n'a d'abord parlé que des corps dont les actions dans le phosphoroscope sont les plus vives et les plus remarquables, je commencerai par indiquer les résultats donnés par la potasse et la soude.

La potasse anhydre obtenue par la fusion de l'hydrate avec le potassium ne m'a pas donné d'action appréciable, mais l'hydrate de potasse ordinaire très-blanc et fondu est vivement lumineux, et offre même un changement de teinte dans le phosphoroscope, suivant la vitesse de cet appareil. En tournant très-lentement les disques, on a une émission de lumière bleue qui est assez persistante pour que la matière paraisse phosphorescente par les moyens ordinaires ; en augmentant la vitesse, la nuance passe au vert olive, et quand on arrive à une durée de persistance de $\frac{1}{1000}$ de se-

conde, il y a production d'une lumière verte très-vive et de la couleur de celle qu'émet le nitrate d'urane.

Quand on réfracte la lumière émise dans ce dernier cas, on trouve qu'elle renferme un grand nombre de rayons lumineux, et l'image prismatique est une des plus étendues que l'on puisse avoir; elle va depuis B jusqu'au delà de G, près de H, sans indication de bandes alternatives lumineuses et obscures. Cette émission de rayons différemment réfrangibles ayant des durées inégales rend assez étendus les changements de couleur que l'on peut obtenir en faisant varier la réfrangibilité des rayons actifs.

Si l'on cherche d'abord quelles sont les parties du spectre qui l'impressionnent, on trouve qu'elle devient lumineuse depuis le rouge orangé jusque bien au delà du violet; si l'on fait passer alors successivement un fragment de potasse placé dans le phosphoroscope, dans toutes les parties du spectre solaire depuis le violet jusque dans le rouge, on voit qu'il émet la lumière verte citée plus haut, depuis l'extrême violet jusque près du vert. Avec cette dernière couleur, la nuance passe au jaunâtre, puis au jaune, et devient orangée-rouge dans le rouge prismatique.

Cette succession de teintes peut être aussi observée en faisant usage des écrans colorés; on a eu en effet :

Écrans placés sur la route des rayons incidents.	Couleur de la lumière émise par la potasse.
Verre rouge.	Aucune action appréciable.
Écran de bichromate de potasse.	Rouge orangé.
— de chromate jaune.	Orangé jaune.
— de bichlorure de cuivre.	Jaune vert.
— de sulfate de cuivre ammoniacal.	Vert (moins vif qu'à la lumière blanche).
Sans écran.	Vert, lumière vive.

Quand on analyse avec un prisme la lumière émise par ce corps dans ces différentes circonstances, on trouve que

l'étendue du spectre est de plus en plus grande à mesure que les écrans placés sur la route de la lumière incidente laissent passer des rayons de plus en plus réfrangibles, c'est-à-dire que l'on démontre encore avec cette substance que la longueur d'onde des rayons émis est plus grande que celle des rayons actifs. On voit, d'après ce résultat, que l'hydrate de potasse fondu est une des substances qui se prêtent le mieux aux changements de nuances que l'on fait naître suivant la réfrangibilité des rayons actifs.

L'hydrate de soude produit des effets analogues à ceux que donne l'hydrate de potasse, mais j'ai remarqué que cette substance donne une teinte plus bleue que cette dernière en tournant lentement l'appareil, et présente une teinte verte moins vive en tournant rapidement le phosphoroscope; du reste, les autres effets ont été analogues à ceux donnés par la potasse.

J'ai déjà dit plus haut, page 45, que les sels de potasse et de soude donnaient une émission de lumière en général verdâtre mais de faible intensité; on observe cet effet avec les nitrates, sulfates, chlorures, iodures, bromures, et avec la plupart des sels à bases de potassium et de sodium. Les borates fondus sont aussi dans ce cas : le borate de soude fondu (borax) donne une nuance jaune peut-être moins vive que le même composé à base de potasse.

Le silicate de potasse formé de 1 équivalent de potasse et de 1 équivalent de silice, et fondu à la température rouge, donne une belle lumière verte; en tournant rapidement la roue du phosphoroscope, il semble que cette teinte soit analogue à celle que donne la potasse fondue avec la même vitesse de l'appareil, et que la lumière plus bleuâtre et persistante que présente celle-ci avec une vitesse moindre ne soit pas appréciable. Le silicate de soude se comporte d'une manière analogue au silicate de potasse. Nous verrons plus loin que ces silicates donnent en grande partie aux diffé-

rents verres (crown ou flint) les propriétés lumineuses dont jouissent ces derniers.

Composés à base de baryte et de strontiane. — Les combinaisons à base de baryte et de strontiane se comportent, en général, comme celles à base de chaux; les sels tels que les chlorures, nitrates, acétates, sont également lumineux et donnent des teintes jaunâtres et verdâtres. Mais, tandis que la chaux fortement calcinée est lumineuse, je n'ai pas observé que la baryte et la strontiane le fussent dans les mêmes conditions. Le sulfate de strontiane naturel est lumineux d'une manière assez marquée, tandis que celui de baryte ne donne pas d'action bien nette. Du reste, les composés du strontium sont plus généralement impressionnables que ceux du barium et donnent des effets plus intenses.

En élevant à la température rouge blanc un mélange de 2 parties de strontiane caustique avec 1 partie de silice, on forme un silicate fusible qui est translucide et émet dans l'appareil une lumière jaunâtre faible.

Le carbonate de strontiane naturel donne une action assez vive, et l'on observe même un changement de couleur suivant la vitesse de rotation du phosphoroscope. Le carbonate légèrement verdâtre du cap Strontian offre surtout cet effet : il donne d'abord une lumière verte qui passe à l'orangé quand le disque de l'appareil tourne plus rapidement. La lumière émise quand les rayons solaires impressionnent la substance, étant réfractée au travers du prisme en sulfure de carbone, donne le spectre représenté, *Pl. II, fig.* 12 : il se compose de trois bandes brillantes α, β, γ qui correspondent à peu près aux trois bandes de la chaux phosphatée, *fig.* 8; seulement, leurs limites ne sont pas aussi nettes, et la partie orangée β est la plus intense. On observe également une longue trace verte et bleue, peu intense et sans alternatives d'ombre et de lumière; cette portion de l'image prismatique est celle qui correspond aux

rayons dont la persistance est la plus grande, et qui donne la teinte bleue-verdâtre au carbonate quand le mouvement du phosphoroscope est très-lent. Du reste, avec cette substance dont la longueur de l'image prismatique est assez grande, on observe des changements de nuance quand on fait varier la réfrangibilité des rayons actifs, comme avec les corps dont on a parlé précédemment.

Je n'ai pas obtenu à l'état de fusion le silicate de baryte isolé, mais je ne doute pas qu'il ne présente un effet analogue à celui de strontiane et de chaux. L'harmotome, qui est un silicate d'alumine et de baryte hydraté, donne une lumière verte-jaunâtre faible. Le carbonate de baryte n'a qu'une action peu énergique, et le baryto-calcite (double carbonate de baryte et de chaux) devient lumineux orangé à peu près de la même manière que le carbonate de chaux spathique.

Les sulfures phosphorescents de strontium et de barium donnent, de même que les sulfures de calcium dont on a parlé page 92, des effets lumineux très-vifs dans le phosphoroscope. On peut citer notamment :

Le sulfure de strontium phosphorescent rouge-orangé n° 1. Voir *Annales de Chimie et de Physique*, tome LV, page 50.

Le sulfure de strontium phosphorescent vert n° 3.

Le sulfure de strontium phosphorescent bleu-violet n° 6.

Les images prismatiques n'ont manifesté aucune bande obscure : celle produite par le sulfure de strontium n° 1 a été comprise entre C et $\frac{1}{3}$ de la distance de D à F; le spectre de la lumière émise par le sulfure vert n° 3 s'est trouvé compris entre B et F, la partie verte étant très-vive ; mais celui de la lumière due au sulfure bleu-violet est remarquable en ce qu'il comprend l'extrémité du vert, le bleu et le violet, c'est-à-dire presque toute l'étendue FH du spectre lumineux solaire ; cette matière phosphorescente, ainsi que le sulfure de calcium n° 5 cité plus haut, offrent les

nuances bleues les plus vives que j'aie observées jusqu'ici avec les corps impressionnables.

Le sulfure de barium lumineux rouge-orangé n° 1, page 54 du premier Mémoire, et le sulfure de barium lumineux jaune n° 2 donnent des effets assez intenses. Le premier conduit à un spectre qui s'étend depuis *a* jusque près de E avec le maximum d'action entre B et D.

Parmi les composés de baryte qui sont lumineux d'une manière assez vive, on doit citer encore l'oxamate de baryte, donnant un spectre qui s'étend entre D et B et jusqu'en F, et qui émet une lumière blanche-verdâtre sous l'action de la lumière extra-violette du spectre.

Composés à bases de magnésie, de zircone, de glucine, etc. — La magnésie et un certain nombre de ses combinaisons deviennent lumineuses dans l'appareil. Si l'on fait calciner pendant longtemps de la magnésie, on a une matière pulvérulente qui est phosphorescente rouge avec une teinte analogue à celle que donne l'alumine, mais dont la lueur émise est beaucoup moins vive. Le carbonate de magnésie est également lumineux. La dolomie (double carbonate de chaux et de magnésie) émet une lumière analogue à celle que présente le spath d'Islande, mais plus rouge, effet de couleur que donne la dolomie quand elle est frottée avec un corps dur; quant au silicate (péridot) et au borate (boracite), ils n'ont donné aucune action appréciable. La condrolite, qui est un silicate de magnésie renfermant du fluor, donne une émission de lumière rouge-orangée assez faible.

Parmi plusieurs échantillons de zircone qui m'ont été remis, j'en ai trouvé un faiblement lumineux, d'autres sont restés obscurs; le premier était-il mélangé d'autres corps, ou bien cette matière, suivant son état physique, donne-t-elle des effets différents? C'est ce que je n'ai pu vérifier. Le zircon (silicate de zircone) a donné une émission de lumière jaune très-faible.

La glucine n'a pas présenté d'émission lumineuse appréciable, mais le carbonate de cette base offre une lumière verte assez vive ; la phénakite (silicate de glucine naturelle) est très-faiblement lumineuse sans teinte appréciable.

L'yttria, la thorine, etc., n'ont donné aucun effet digne d'être signalé.

Les différents verres, qui sont des silicates alcalins mélangés avec de l'alumine et des composés métalliques, deviennent lumineux avec plus ou moins d'intensité, et offrent des nuances vertes, quelquefois jaunâtres ou bleuâtres ; les effets qu'ils présentent sont analogues à ceux des silicates alcalins dont on a parlé plus haut ; voici la composition des verres qui m'ont donné des résultats assez nets :

			Couleur de la lumière émise dans le phosphoroscope par l'action de la lumière blanche.
1°.	Silice...........	1	Verte.
	Potasse........	1	
2°.	Silice..........	1	Jaune-orangée.
	Chaux.........	1	
	Borax.........	2	
3°.	Borax.........	1	Verte.
	Strontium......	1	
	Silice..........	1	
4°.	Verre blanc.....	4	Verte, action vive.
	Alumine calcinée.	1	
5°.	Verre blanc.....	2	Verte ou rouge, suivant la vitesse du phosphoroscope.
	Alumine calcinée.	1	
6°.	Verre blanc.....	1	Rouge-orangée.
	Alumine calcinée.	1	

Le verre n° 5 donne aussi un changement de nuances en [illegible]ant la réfrangibilité des rayons actifs.

§ VII. — *Sels d'uranium, platino-cyanures et substances diverses.*

Sels d'uranium. — La plupart des composés d'uranium, cristallisés ou à l'état cristallin, donnent une forte émission de lumière dans le phosphoroscope; on peut citer parmi eux le nitrate, les chlorures, le fluorure double d'uranium et de potassium, le silicate (verre d'urane), etc.; certains sels amorphes, comme l'uranate d'ammoniaque, ne sont pas lumineux d'une manière appréciable. La lumière émise est en général verte très-vive, et il faut arriver à une vitesse assez grande du phosphoroscope pour que l'effet soit à son maximum; cette vitesse, comme on l'a vu dans le second Mémoire, est telle, qu'elle correspond à une persistance de 3 à 4 millièmes de seconde.

La composition de la lumière émise est très-remarquable : si l'on place dans l'appareil un fragment de nitrate d'urane, et qu'on analyse la lumière à l'aide du prisme en sulfure de carbone, on reconnaît que le spectre est formé de parties brillantes, ou lignes brillantes, séparées par des parties complétement obscures; la *fig.* 14, *Pl. II*, représente cette image prismatique. On distingue huit bandes lumineuses : la 1re de couleur rouge est très-faible et se trouve comprise entre C et B; la 2e est un peu plus intense et est rouge-orangée; la 3e est orangée et est tangente à D entre D et C; la 4e est jaune-verte; la 5e et la 6e sont vertes et la 7e bleu clair, car elle est tangente à F et correspond à la partie où le vert du spectre solaire finit et où le bleu commence; la 8e est très-peu distincte : elle se compose d'une partie bleue assez rapprochée de la 7e bande et a ses limites mal définies. En somme, parmi les huit parties lumineuses, 1 et 8 sont très-faibles et les six bandes intermédiaires, surtout 4, 5, 6 et 7, sont très-vives. Comme ces dernières ont une teinte plus ou moins verte, on comprend que le vert soit aussi la

teinte dominante de la lumière émise avant la réfraction.

Ces huit bandes lumineuses ne sont pas tout à fait équidistantes : la 1re, la 2e, la 3e sont également espacées ; la 4e s'éloigne un peu plus de la 3e que les précédentes, ainsi que la suivante ; la 6e et la 7e sont encore plus espacées ; quant à la 8e, elle est assez voisine de celle qui la précède. Les différentes distances des lignes brillantes et leur largeur uniforme ont été prises au micromètre placé au foyer de l'oculaire de la lunette.

Le nitrate d'urane étant un corps très-lumineux dans le violet du spectre, on peut éclairer vivement un fragment de la substance avec les rayons extra-violets et analyser la lumière émise pendant l'action des rayons ; on trouve alors la même composition qu'avec le phosphoroscope, et les huit bandes précédentes sont placées aux mêmes distances que précédemment. Cette identité de composition, ainsi qu'on l'avait déjà vu avec le rubis, prouve bien que la fluorescence et la phosphorescence observée dans le phosphoroscope sont un seul et même phénomène. Elle montre également que l'effet lumineux n'est pas dû à un état particulier qui suit seulement l'action de la lumière, mais que cet effet existe sous l'influence de celle-ci ; car sous l'action des rayons violets l'émission lumineuse verte a lieu d'une manière continue, comme en faisant usage du phosphoroscope.

On peut également observer cette disposition des raies brillantes en plaçant en avant de la lunette H (*Pl. I*) un petit cristal de nitrate d'urane et en projetant sur ce cristal un faisceau de rayons qui a traversé un écran bleu de sulfate de cuivre ammoniacal ; dans ce cas, non-seulement on voit les sept bandes représentées *fig.* 14, mais entre F et G on aperçoit un espace éclairé par des rayons solaires bleus qui traversent le cristal, et cet espace est coupé de bandes noires qui paraissent continuer la succession des bandes brillantes de l'espace AF ; il semble que dans ces parties obscures la lu-

mière bleue soit absorbée, et il est remarquable que cette absorption se fasse par des intervalles en rapport avec les parties brillantes données par le corps lorsqu'il est placé dans la partie la moins réfrangible du spectre.

On a donné dans le premier Mémoire (*Annales de Chimie et de Physique*, tome LV, page 87) les limites des parties actives du spectre solaire sur le nitrate d'urane : l'action commence à être sensible en F, elle est très-vive depuis F jusqu'en H, et se prolonge très-loin jusqu'en P.

Si l'on place sur la route des rayons incidents, des écrans différemment colorés, on ne voit pas changer sensiblement la teinte du nitrate d'urane; ce résultat tient à ce que la couleur verte l'emporte beaucoup sur les autres nuances, et en outre, comme on vient de le dire, de ce que c'est seulement près de F, dans le bleu du spectre, que la matière commence à devenir impressionnable.

Un certain nombre de composés d'uranium jouissent des mêmes propriétés lumineuses que le nitrate et entre autres le verre d'urane dans lequel l'oxyde est combiné à la silice. Si l'on analyse la lumière émise, on trouve un spectre dont les parties lumineuses ne sont pas nettement séparées les unes des autres comme avec le nitrate; la lumière émise par le silicate de potasse ou de soude est probablement la cause de ce manque de netteté. Néanmoins, les six bandes intermédiaires 2, 3, 4, 5, 6, 7 (*fig.* 14), ont leurs positions bien indiquées aux places des bandes correspondantes données par le nitrate d'urane; 1 et 2 disparaissent dans la lumière qui est répandue uniformément dans tout le spectre.

Avec le fluorure double d'uranium et de potassium, le perchlorure d'uranium et l'uranite naturelle on a une émission de lumière verte, mais l'analyse conduit à la composition représentée *Pl. II*, *fig.* 15. On voit sept bandes lumineuses dont les cinq intermédiaires sont bien nettes et brillantes et 1 et 7 sont moins arrêtées et plus faibles; mais il est remarquable que les bandes lumineuses, aux mêmes

lets et en analysant la lumière émise, j'ai bien observé que le platino-cyanure de potassium présentait deux maxima d'intensité, mais en somme je n'ai pas reconnu de bandes brillantes ou de raies noires.

Le platino-cyanure de magnésium, quand il reste rouge, donne des rayons compris entre des limites du spectre voisines l'une de l'autre et, par conséquent, des rayons d'une couleur rouge-orangée assez uniforme; ces limites sont l'une voisine de C, l'autre comprise entre C et D. Cette substance étant chauffée, n'émet plus que des rayons compris depuis D jusqu'en F et dont la teinte est violette.

Le platino-cyanure de barium donne un spectre assez long; l'action lumineuse est comprise entre C et D d'une part et le bleu F de l'autre. Le platino-cyanure de potassium présente, dans les mêmes conditions, une image allant depuis le rouge C jusqu'au violet, avec un indice d'un minimum d'action entre D et F; il est possible que la partie la moins réfrangible corresponde à la portion qui est visible dans le phosphoroscope et que la partie la plus réfrangible ait au contraire une persistance moindre.

Carbure d'hydrogène à teinte des sels d'urane. — Les substances organiques telles que la chlorophylle, l'esculine, le sulfate de quinine, se comportent de même que quelques platino-cyanures; le bisulfate de quinine est lumineux jaune dans l'appareil, mais on n'obtient pas à la limite de la vitesse de l'appareil la teinte bleu clair que donne cette matière dans le violet du spectre solaire. Il y a cependant une substance organique qui n'est pas dans le même cas : c'est un carbure d'hydrogène solide sous forme de paillettes, à teinte de sels d'urane, et qui a été obtenu par M. Fritzsche. Ce corps est très-lumineux dans l'extrême violet du spectre; dans le phosphoroscope, il commence à devenir visible quand le disque est à son maximum de vitesse, et émet la même nuance verte; de plus, en analysant la lumière émise

par le corps dans l'appareil ainsi que lorsque ce corps reçoit la lumière extra-violette, on trouve, dans les deux cas, la même composition. La *fig.* 13, *Pl. II*, donne le spectre de la lumière émise par la substance ; il se compose de quatre espaces lumineux 1, 2, 3, 4, séparés par trois bandes noires, celle du milieu étant un peu plus large que les deux autres : le premier espace lumineux est orangé, le deuxième est orangé d'un côté et vert de l'autre, le troisième et le quatrième sont verts.

L'identité de composition de la lumière émise quand le corps est placé dans le phosphoroscope et lorsqu'il est exposé à l'action des rayons extra-violets, montre donc, comme avec les sels d'urane, le rubis, etc., que la fluorescence est une phosphorescence très-courte, et que si l'on pouvait avoir un appareil permettant d'estimer des intervalles de temps plus courts que $\frac{1}{4000}$ de seconde, on rendrait lumineuses les autres substances organiques que l'on vient de citer.

La naphtaline donne l'exemple d'un carbure d'hydrogène qui est lumineux violet dans les rayons extra-violets du spectre et qui n'est pas visible dans le phosphoroscope.

Acide borique. — Je pourrais encore citer ici un grand nombre de substances prises parmi celles que l'on a nommées dans le § I, pages 45 et suivantes et qui présentent une émission de lumière ; je me bornerai à citer l'effet produit par l'acide borique. Ce corps, cristallisé, est phosphorescent vert, mais ne donne qu'une image prismatique sans apparence de bandes obscures ; lorsqu'elle a été fondue préalablement, elle apparaît jaunâtre dans le phosphoroscope pour une faible vitesse et cette teinte passe au verdâtre quand l'appareil tourne plus rapidement ; lorsqu'on examine le spectre des rayons lumineux émis, on observe quelques bandes noires qui traversent l'espace FG ; mais le peu d'intensité de la lumière émise n'a pas permis d'indiquer exactement leur position.

§ VIII. — *Actions exercées sur les liquides et sur les gaz.*

Les substances qui ont été étudiées jusqu'ici sont solides, cristallisées ou amorphes, et je n'ai pas encore observé de liquides présentant des effets lumineux dans le phosphoroscope. Cependant ils peuvent présenter des effets de phosphorescence de ce genre, puisque la dissolution de bisulfate de quinine est très-lumineuse dans la partie ultra-violette du spectre, ainsi que des dissolutions de chlorophylle, d'esculine et d'un grand nombre de matières organiques; mais la durée de la persistance des impressions lumineuses est beaucoup plus courte qu'avec les corps solides, puisque le phosphoroscope que j'ai fait construire n'a pas encore accusé d'effets de lumière, et qu'il faut l'action continue des rayons violets pour les manifester; il résulte de là que, sauf différents cas, l'état liquide semble contraire à l'état physique qui convient à la manifestation du phénomène. On en a la preuve en faisant fondre par une faible élévation de température des corps tels que le nitrate d'urane, l'hydrate de potasse, etc., qui sont très-vivement lumineux, et aussitôt ils cessent d'être visibles dans le phosphoroscope. Quand ils sont revenus à l'état solide, l'action lumineuse apparaît de nouveau.

Les gaz semblent se trouver, comme les liquides, dans des conditions autres que celles nécessaires pour la conservation d'un état vibratoire capable de donner une émission de lumière; cependant, je dois faire connaître les résultats des observations que j'ai faites sur les gaz et qui peuvent probablement se rapporter aux phénomènes étudiés dans ce travail.

Dans les deux premiers Mémoires, j'ai fait usage de tubes contenant de l'air raréfié et dans lesquels sont placées des substances phosphorescentes, telles que les sulfures alcalino-terreux, qui deviennent lumineuses après le passage des décharges électriques. Quelque temps après, M. Ruhmkorff, qui

disposa ces appareils suivant mes indications, me fit remarquer que dans certains tubes ne contenant que des gaz raréfiés et que lui avait envoyés M. Geisller, on voyait après le passage des décharges des traces lumineuses persistant seulement pendant plusieurs secondes, et analogues à celles que répandent les matières phosphorescentes employées dans mes recherches.

J'ai dès lors étudié le passage des décharges électriques au travers des gaz et des vapeurs raréfiés, passage qui donne lieu à des effets lumineux dépendant de leur nature, afin d'examiner quels sont les gaz qui présentent l'effet de persistance lumineuse. Dans la plupart des tubes contenant des gaz tels que l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré, le protoxyde d'azote, le chlore, on trouve de faibles lueurs persistant après le passage de l'électricité d'induction, ou même d'une simple décharge d'une batterie électrique, mais l'action semble bornée à la surface intérieure du tube de verre. Elle n'est pas due à la phosphorescence du verre, car ces tubes exposés à l'action d'une vive lumière, puis rentrés dans l'obscurité, ne donnent lieu à aucune action de ce genre, et il faut l'emploi du phosphoroscope pour observer des effets de persistance sur le verre, effets dont la durée est plus courte que celle qui suit l'action de l'électricité; l'effet présenté par des tubes contenant quelques gaz autres que ceux dont il va être question, semble donc résulter d'une électrisation du verre ou de la couche gazeuse adhérente.

Avec l'oxygène on observe un effet différent : lorsqu'on fait passer au travers d'un tube contenant ce gaz raréfié les décharges d'un appareil d'induction fortement excité, et que l'on interrompt tout à coup le passage de l'électricité, le tube paraît éclairé d'une teinte jaune qui persiste pendant plusieurs secondes après l'interruption, et va en décroissant plus ou moins rapidement suivant des conditions que je n'ai pu préciser jusqu'ici. Pour que l'effet soit bien manifeste, il faut que l'électricité transmise dans le gaz ait une

certaine tension; aussi est-il préférable d'interposer un condensateur dans le circuit et d'exciter des étincelles à distance, dans l'air, entre un des conducteurs de l'appareil d'induction et l'un des fils de platine pénétrant dans le tube. Une simple décharge d'une batterie de plusieurs bocaux produit le même effet. Pour observer l'action lumineuse persistante il faut avoir soin de tenir les yeux fermés pendant les décharges et de ne les ouvrir qu'immédiatement après, afin que la rétine ne soit pas impressionnée à l'instant du passage de l'électricité. Il est nécessaire également que la partie du tube où la décharge se produit ait au moins 15 à 20 centimètres de longueur.

L'action particulière qui illumine le tube a lieu entre les molécules mêmes du gaz oxygène et non contre les parois du tube, car en se servant de sphères d'une capacité de 2 à 3 centimètres cubes la masse entière du gaz devient opaline. En donnant plus de longueur aux tubes au delà des fils de platine, on observe également que le gaz raréfié en dehors de la partie qui reçoit immédiatement la décharge, donne lieu à une émission de lumière. D'un autre côté, cette opalescence du gaz indique que l'effet ne résulte pas de décharges électriques dues à l'électrisation du verre et qui traverseraient l'espace éclairé après la cessation de la décharge électrique et ainsi qu'on le produit en frottant le tube à l'extérieur. Quand un tube doit donner lieu à un effet de persistance lumineuse, il se produit au moment du passage de l'électricité une teinte jaune qui éclaire la masse de gaz dans le tube et cela malgré les teintes diverses des rayons électriques qui dépendent de la nature des gaz mélangés; lorsque cette teinte jaune disparaît, tout effet de persistance cesse. Il est possible, même, que des gaz mélangés à l'oxygène augmentent la durée de la persistance, car des tubes préparés dans des conditions semblables en apparence ont donné des effets variables d'intensité et de durée.

Si l'on opère avec un tube renfermant de l'oxygène ra-

réfié et de petite dimension, après un certain temps du passage de l'électricité l'effet de persistance cesse d'être appréciable ; ce résultat semble montrer que la propriété particulière dont il est question disparaît au bout de quelque temps dans le gaz : est-elle liée à la formation de l'ozone qui dans un volume déterminé ne peut dépasser une certaine limite? c'est ce que je n'ai pu reconnaître jusqu'ici.

Le gaz acide sulfureux a quelquefois présenté une action analogue à celle de l'oxygène ; mais l'effet ne s'étant pas toujours montré, j'ai pensé qu'il tenait peut-être à une décomposition partielle de ce gaz et à la présence de l'oxygène. Il en est de même pour l'air raréfié en présence du phosphore.

Le phénomène que présente l'oxygène, et peut-être à des degrés différents d'autres gaz, dépend probablement d'une action particulière produite par l'électricité, car la lumière solaire et la lumière électrique elle-même ne donnent lieu à aucune phosphorescence de ce genre. Résulte-t-il de vibrations imprimées aux molécules des gaz, ou bien d'un état de tension électrique moléculaire pendant quelques instants, ou de toute autre cause physique ou chimique? c'est ce que je ne puis dire jusqu'ici (1).

---

(1) A l'occasion de ces recherches, j'ai fait quelques expériences pour étudier la composition de la lumière émise par des corps, tels que des sulfures phosphorescents et certaines substances impressionnables, quand elles sont placées dans des tubes contenant des gaz raréfiés d'après la méthode indiquée dans le premier travail (*Annales de Chimie et de Physique*, tome LV, page 92), et que l'on fait passer des décharges électriques dans ces tubes. J'ai reconnu qu'il était nécessaire d'étudier séparément la lumière émise lors du passage de l'électricité, c'est-à-dire par le gaz rendu lumineux, avant d'introduire les matières. Mais alors j'ai observé que les effets lumineux, dans les gaz seuls, variaient suivant diverses circonstances et particulièrement sous l'action de la chaleur; je citerai notamment l'oxygène raréfié qui change de teinte à la température rouge. N'ayant pas suffisamment étudié ce sujet, j'ai dû renoncer à comparer ici la lumière émise par les corps illuminés au moyen de la lumière électrique, à celle que donnent les mêmes corps dans le phosphoroscope, et j'ai remis à un prochain travail la publication des résultats dont il s'agit.

§ IX. — *Effets chimiques, phosphorogéniques et calorifiques produits par l'action des rayons émanés des différents corps.*

Lorsque les corps sont placés dans le phosphoroscope et émettent, pour ainsi dire, des rayons d'une manière continue, ces rayons, comme ceux qui émanent des sources naturelles et artificielles, doivent exercer d'autres actions que celles qui consistent à impressionner la rétine. Ils doivent exciter de nouvelles vibrations dans les corps, c'est-à-dire donner lieu à des phénomènes de phosphorescence ; ils doivent produire des réactions chimiques sur les matières impressionnables, et enfin donner lieu à des effets calorifiques; mais il est nécessaire que les rayons actifs aient une intensité suffisante et une réfrangibilité convenable.

La rétine étant excessivement impressionnable peut percevoir des rayons d'une faible intensité : aussi, les effets optiques et les lois qui règlent la marche des rayons lumineux ont-ils servi de guide pour l'étude des autres effets produits sous l'influence du rayonnement.

Les phénomènes de phosphorescence viennent ensuite dans l'ordre d'impressionnabilité, comme étant ceux qu'il est le plus facile de manifester pendant un temps assez court sous l'action d'un rayonnement d'une faible intensité. Il est facile de démontrer que l'action des corps placés dans le phosphoroscope peut exciter de nouveau la phosphorescence sur les matières très-lumineuses; il suffit de placer en *m*, *Pl. I*, les substances actives qui fonctionnent comme sources lumineuses, et d'approcher de l'ouverture A′, dans la chambre noire, les matières phosphorescentes, comme les sulfures de calcium ou de strontium décrits dans le premier travail, au moment où le phosphoroscope est en rotation. En employant comme substances actives le nitrate d'urane, la potasse caustique, le bisilicate de potasse, le sulfure de calcium bleu ou le sulfure de strontium bleu-violet, il suffit de

maintenir les matières phosphorescentes pendant un temps assez court dans le voisinage de ces dernières pour reconnaître qu'elles émettent ensuite de la lumière dans l'obscurité; cette lumière est faible, il est vrai, mais néanmoins elle prouve que le rayonnement dû aux substances placées dans le phosphoroscope et agissant comme sources lumineuses, peut exciter de nouveau la phosphorescence. Dans ces expériences, les substances qui émettent des rayons bleus et violets sont plus actives que les autres, en raison de la grande réfrangibilité des rayons émis.

Les effets chimiques produits par la lumière sur les corps les plus impressionnables demandent, en général, une certaine intensité lumineuse, et un temps suffisant pour que la réaction soit manifeste. Le mode d'opération qui m'a réussi le mieux consiste à préparer des plaques de verre sur lesquelles on fixe du collodion préparé avec l'iodure de potassium et le nitrate d'argent, de façon à avoir une sensibilité très-grande, et à placer les plaques d'une manière fixe très-près de l'ouverture A′ (*Pl. I*) du phosphoroscope dans la chambre noire ; quand on fait tourner la roue de cet appareil, la lumière émise par le corps *m* peut agir immédiatement sur la couche impressionnable, et en plongeant celle-ci dans une dissolution de protosulfate de fer, on voit apparaître l'image de l'ouverture A′ si l'intensité chimique des rayons émis a été suffisante. En employant successivement comme substance active le sulfure bleu de strontium, le sulfure bleu de calcium, l'azotate d'urane, après une demi-heure d'action avec la première substance, l'effet chimique sur le collodion est assez intense; il est un peu moindre avec le sulfure bleu de calcium; avec le nitrate d'urane, après trois quarts d'heure d'action, l'effet est faible, quoique appréciable. Dans ce cas, l'action chimique suit la réfrangibilité des rayons émis; avec le sulfure de strontium lumineux violet, la lumière émise étant plus réfrangible contient en abondance les rayons qui influencent l'iodure d'argent; la deuxième matière est

moins violette, et la troisième, qui renferme peu de rayons bleus, agit moins efficacement. Ainsi on obtient des effets chimiques analogues à ceux qui sont produits sous l'influence des rayons solaires.

Il est facile de se rendre compte par quel motif dans le premier travail (*Annales de Chimie et de Physique*, tome LV, page 118) on n'avait pu mettre en évidence aucune action chimique déterminée à l'aide des rayons émanés des corps rendus phosphorescents par une seule exposition à la lumière solaire : cela tient à ce que les rayons émanés des corps lumineux, après une simple insolation, avaient une intensité beaucoup trop faible, puisqu'il faut une demi-heure d'action continue pendant laquelle le corps reçoit au moins six cents fois par seconde l'action solaire, ce qui fait en une demi-heure environ 1,000,000 de fois l'action répétée dans le phosphoroscope pour avoir un effet chimique bien manifeste.

Les actions calorifiques pour être appréciables exigent une certaine intensité de la part des rayons incidents; d'un autre côté, il faut éviter que le corps placé dans le phosphoroscope ne s'échauffe en vertu de l'action calorifique de ces rayons, car alors l'action calorifique des rayons émis proviendrait de l'échauffement direct de ce corps. Il était donc important de placer sur la route des rayons incidents un écran E ne laissant passer que de la lumière violette, et n'exerçant qu'une faible action calorifique sur le corps, et ensuite de voir quelle était l'action calorifique provenant de l'émission du corps rendu actif. Bien qu'en opérant avec des thermomètres très-sensibles ou avec une pile thermo-électrique, les faibles effets que j'ai obtenus ne m'ont pas permis de rapporter en détail jusqu'ici les résultats des expériences, n'ayant pu faire la part de ce qui appartenait à l'échauffement direct du corps et à celui dû à l'action du rayonnement lumineux. Néanmoins, je ne mets pas en doute leur existence et les effets calorifiques doivent avoir lieu

comme les effets de phosphorescence et chimiques constatés plus haut.

D'après ce qui a été dit dans le cours de ce Mémoire, la longueur d'onde des rayons émis par un corps est en général plus grande et au moins égale à celle des rayons actifs; il résulte de là que l'action des rayons lumineux pourrait donner lieu à des rayons d'une réfrangibilité moindre que le rouge et capable de produire des effets de chaleur; c'est ce que je chercherai à constater dans un prochain travail.

Lorsque les rayons lumineux tombent sur la surface d'un corps, une portion de la lumière est réfléchie régulièrement ou irrégulièrement, une autre est transmise, et la portion qui est absorbée est celle qui donne lieu aux effets étudiés dans ce travail. Or, lorsque l'on réfracte un faisceau de rayons solaires au travers d'un prisme, et que l'on projette le spectre sur une surface, celle-ci est éclairée dans toute l'étendue de l'image prismatique; mais si cette surface est enduite d'une substance comme le bisulfate de quinine, les platino-cyanures décrits page 104, ou les sulfures phosphorescents, aussitôt on voit la partie violette et ultraviolette devenir brillante et émettre des rayons de nuances différentes, en raison d'une transmission de mouvement vibratoire à ces matières impressionnables. Cet effet indiquant une différence dans la vitesse de vibration des rayons reçus et des rayons émis, doit être suivi d'une diminution dans la quantité de rayons dont la réfrangibilité correspond à l'extrême violet et qui peuvent être émis par diffusion en tous sens, rayons qui sont doués d'une activité chimique puissante sur un grand nombre de matières.

Il résulte de là que si dans une chambre noire disposée pour les images photographiques on reçoit au foyer l'image du spectre éclairant ainsi différents corps impressionnables, on pourra juger, d'après les épreuves photographiques obtenues, si la partie extra-violette est plus ou moins active après ou avant l'action sur les matières phosphorescentes. En opé-

rant de cette manière et en recevant les images photographiques sur des plaques daguerriennes, on reconnaît que lorsque le spectre solaire frappe une surface enduite d'une matière phosphorescente très-active, la portion du spectre où la phosphorescence a lieu ne donne sur l'épreuve photographique qu'une impression plus faible que la même surface qui n'est pas recouverte de matière, preuve du changement de réfrangibilité et de la diminution dans la quantité de rayons qui affectent les matières impressionnables.

Résumé et Conclusions.

Dans ce travail, j'ai continué les recherches que j'ai entreprises sur les propriétés lumineuses qui résultent de l'action de la lumière sur les corps et d'après lesquelles ces derniers agissent comme constituant de nouvelles sources lumineuses. Le phosphoroscope, décrit dans le second Mémoire, en rendant continue sur la rétine l'impression de la lumière émise, a permis d'en étudier la composition et de reconnaître comment se modifient les effets, suivant la nature, l'état physique des corps, l'intensité et la réfrangibilité des rayons actifs.

Un très-grand nombre de minéraux, de sels, donnent des effets lumineux, tandis que d'autres substances, comme les métaux, n'ont offert aucune action appréciable. On doit observer que l'émission de lumière dans le phosphoroscope est limitée à la sensibilité de la rétine, à l'intensité des rayons actifs et à une certaine durée de persistance de l'impression reçue par le corps; cette durée ne peut être représentée par un temps déterminé, qu'en ce qui concerne les effets appréciables à nos yeux, car on peut concevoir qu'après l'influence du rayonnement, les corps continuent à émettre des rayons lumineux dont l'intensité est trop faible pour impressionner la rétine. D'un autre côté, en supposant même que les corps ne soient pas visibles dans l'appareil, on ne peut dire qu'ils n'aient reçu aucune modifica-

tion, car la lumière pourrait exciter des vibrations d'une autre vitesse que celles des rayons lumineux, et dont la longueur d'onde serait plus grande que celle des rayons actifs, lesquelles vibrations seraient capables de donner lieu à des effets de chaleur ou à d'autres actions moléculaires encore inconnues.

En faisant varier l'incidence et l'état de polarisation des rayons actifs sur les surfaces impressionnables, on n'a pas observé de différence appréciable dans les effets produits; mais ce sujet est à reprendre de nouveau en comparant non-seulement la composition, mais encore l'intensité de la lumière émise.

On peut représenter dans le tableau suivant les effets les plus remarquables donnés par les substances étudiées précédemment en indiquant les différents changements de teintes observés.

	CORPS IMPRESSIONNABLES.	TEINTE DE LA LUMIÈRE ÉMISE DANS LE PHOSPHOROSCOPE.		TEINTE de la lumière émise par le corps dans les rayons extra-violets.	ÉTENDUE de la partie active du spectre solaire.
		Lorsque le corps est éclairé par la lumière solaire.	Lorsque le corps est éclairé par les rayons différemment réfrangibles, depuis le violet jusqu'au rouge.		
	Diamant.	Jaune ou bleue suivant les échantillons et la vitesse du phosphoroscope (*voir* page 62).	Variable du bleu au jaune suivant les échantillons.	Bleue avec certains échantillons.	De D jusqu'à P.
COMPOSÉS alumineux.	Alumine (amorphe ou cristallisée, coryndon, saphir).	Rouge (*voir* pages 50 et suivantes).	Rouge.	»	De A à P.
	Rubis et spinelle.	Rouge (*voir* pages 58 et suivantes).	Rouge.	Rouge.	De A à P.
	Disthène.	Rouge (*voir* pages 60 et suivantes).	Rouge.	»	De A à P.
	Topaze.	Rouge (persistance moindre qu'avec les corps précédents).	Rouge.	»	De A à P.
COMPOSÉS à base de chaux.	Carbonate de chaux.	Orangée ou bleuâtre (*voir* page 70).	Bleuâtre et orangée.	»	De C jusqu'au delà de H. Varie avec les échantillons.
	Fluorure de calcium.	Bleue, jaune-orangée, et verte, suivant la vitesse du phosphoroscope (*voir* page 79).	Variable du bleu verdâtre au vert et à l'orangé.	Quelquefois bleue.	Id.
	Phosphate de chaux (phosphorite).	Verte et orangée suivant la vitesse de l'appareil (*voir* page 86).	Variable du vert jaunâtre à l'orangé.	»	Id.
	Silicate de chaux (wollastonite).	Rouge-orangée, et verte suivant la vitesse de l'appareil (*voir* page 89).	Variable du vert à l'orangé.	»	Id.
	Leucophane.	Orangée (*voir* page 91).	Id.	»	»

Hydrate de potasse.	Bleuâtre et verte (*voir* page 94).	Variable du bleuâtre à l'orangé en passant par le vert et le jaune.	Id.	»
Silicate de potasse (verres divers).	Verte plus ou moins bleuâtre (*voir* pages 96 et 100).	»	En général verdâtre.	»
Acide borique cristallisé.	Verte-bleuâtre (*voir* page 107).	»	»	»
Nitrate d'urane, verre d'urane, chlorure d'uranium, phosphate, sulfate double d'urane et de potasse.	Verte (*voir* page 101).	Verte.	Verte.	De F à P.
Carbure d'hydrogène à teinte de sels d'urane.	Verte (*voir* page 106).	Verte.	Verte.	De F à P.
Bisulfate de quinine.	Jaune (*voir* page 48).	Jaune.	Bleu clair.	»
Naphtaline.	Inappréciable.	»	Violette.	»
PLATINO-CYANURES. De magnésium.	Inappréciable.	»	Rouge.	»
PLATINO-CYANURES. De magnésium chauffé.	Verte (*voir* page 105).	Verte.	Verte.	»
PLATINO-CYANURES. De potassium.	Jaunâtre (Id.).	Jaunâtre.	Bleu clair.	»
PLATINO-CYANURES. De barium.	Verte (Id.).	Verte.	Verte.	»
Sulfures phosphorescents.	Lueurs diverses (*voir* pages 92 et 98).			

	CORPS IMPRESSIONNABLES.	TEINTE DE LA LUMIÈRE ÉMISE DANS LE PHOSPHOROSCOPE. Lorsque le corps est éclairé par la lumière solaire.	Lorsque le corps est éclairé par les rayons différemment réfrangibles, depuis le violet jusqu'au rouge.	TEINTE de la lumière émise par le corps dans les rayons extra-violets.	ÉTENDUE de la partie active du spectre solaire.
	Diamant.	Jaune ou bleue suivant les échantillons et la vitesse du phosphoroscope (*voir* page 62).	Variable du bleu au jaune suivant les échantillons.	Bleue avec certains échantillons.	De D jusqu'à P.
COMPOSÉS alumineux.	Alumine (amorphe ou cristallisée, coryndon, saphir).	Rouge (*voir* pages 50 et suivantes).	Rouge.	»	De A à P.
COMPOSÉS alumineux.	Rubis et spinelle.	Rouge (*voir* pages 58 et suivantes).	Rouge.	Rouge.	De A à P.
COMPOSÉS alumineux.	Disthène.	Rouge (*voir* pages 60 et suivantes).	Rouge.	»	De A à P.
COMPOSÉS alumineux.	Topaze.	Rouge (persistance moindre qu'avec les corps précédents).	Rouge.	»	De A à P.
COMPOSÉS à base de chaux.	Carbonate de chaux.	Orangée ou bleuâtre (*voir* page 70).	Bleuâtre et orangée.	»	De C jusqu'au delà de H. Varie avec les échantillons.
COMPOSÉS à base de chaux.	Fluorure de calcium.	Bleue, jaune-orangée, et verte, suivant la vitesse du phosphoroscope (*voir* page 79).	Variable du bleu verdâtre au vert et à l'orangé.	Quelquefois bleue.	Id.
COMPOSÉS à base de chaux.	Phosphate de chaux (phosphorite).	Verte et orangée suivant la vitesse de l'appareil (*voir* page 86).	Variable du vert jaunâtre à l'orangé.	»	Id.
COMPOSÉS à base de chaux.	Silicate de chaux (wollastonite).	Rouge-orangée, et verte suivant la vitesse de l'appareil (*voir* page 89).	Variable du vert à l'orangé.	»	Id.
COMPOSÉS à base de chaux.	Leucophane.	Orangée (*voir* page 91).	Id.	»	»

Hydrate de potasse.	Bleuâtre et verte (*voir* page 94).	Variable du bleuâtre à l'orangé en passant par le vert et le jaune.	Id.	»
Silicate de potasse (verres divers).	Verte plus ou moins bleuâtre (*voir* pages 96 et 100).	»	En général verdâtre.	»
Acide borique cristallisé.	Verte-bleuâtre (*voir* page 107).	»	»	»
Nitrate d'urane, verre d'urane, chlorure d'uranium, phosphate, sulfate double d'urane et de potasse.	Verte (*voir* page 101).	Verte.	Verte.	De F à P.
Carbure d'hydrogène à teinte de sels d'urane.	Verte (*voir* page 106).	Verte.	Verte.	De F à P.
Bisulfate de quinine.	Jaune (*voir* page 48).	Jaune.	Bleu clair.	»
Naphtaline.	Inappréciable.	»	Violette.	»
Platino-cyanures. De magnésium.	Inappréciable.	»	Rouge.	»
Platino-cyanures. De magnésium chauffé.	Verte (*voir* page 105).	Verte.	Verte.	»
Platino-cyanures. De potassium.	Jaunâtre (Id.).	Jaunâtre.	Bleu clair.	»
Platino-cyanures. De barium.	Verte (Id.).	Verte.	Verte.	»
Sulfures phosphorescents.	Lueurs diverses (*voir* pages 92 et 98).			

En résumé, les résultats consignés dans ce travail permettent d'en déduire les conséquences suivantes :

1°. Lorsque la lumière vient frapper un corps, celui-ci, en vertu d'une action qui lui est communiquée, peut agir comme source lumineuse en émettant des rayons de diverse réfrangibilité, dont la durée est très-variable (elle peut être inférieure à $\frac{1}{5000}$ de seconde et dépasser plusieurs heures) et dont l'intensité est fonction de celle de la lumière incidente et toujours plus faible que cette dernière.

Tousles corps ne donnent pas des effets lumineux appréciables; parmi les substances qui jouissent de ce pouvoir au plus haut degré, on peut citer les différentes combinaisons à bases alcalines et terreuses et un certain nombre de sels métalliques; la plupart des autres substances transparentes ou translucides, et surtout celles d'origine organique, présentent des effets beaucoup plus faibles, quoique sensibles. Les substances fortement colorées et les métaux n'ont donné lieu à aucun effet appréciable.

2°. L'état solide du corps est le plus propre à montrer les phénomènes dont il s'agit; cependant, l'effet observé dans les rayons ultrà-violets prouve que quelques liquides sont doués d'actions de ce genre, sans avoir pu être observés dans le phosphoroscope; d'un autre côté, quand on emploie une disposition particulière et à l'aide d'un appareil d'induction, l'oxygène acquiert le pouvoir d'émettre de la lumière, qui persiste même après la cessation du passage de l'électricité.

3°. L'effet lumineux appartient à la masse du corps soumis à l'expérience et ne tient pas à une action de surface; il a lieu quelle que soit l'incidence du rayon actif, et ne dépend que de son intensité et de sa réfrangibilité.

4°. L'effet observé dans le phosphoroscope, après l'action de la lumière incidente, existe néanmoins d'une manière permanente pendant l'influence de celle-ci; cette conclusion résulte de l'identité des effets optiques observés quand

certains corps sont placés dans le phosphoroscope ou bien exposés d'une manière continue à l'action des rayons violets.

5°. Un même corps soumis à l'action de la lumière peut émettre des rayons d'une durée inégale; telles sont les causes des changements de nuances de ce corps, en faisant varier la vitesse de rotation du disque du phosphoroscope et ainsi qu'on l'observe avec le diamant, le carbonate, le phosphate et le bisilicate de chaux, le carbonate de strontiane, l'hydrate de potasse, etc.

Souvent, parmi les effets observés avec un même corps, on distingue deux nuances prédominantes, mais il peut s'en présenter davantage, comme le fluorure de calcium en offre un exemple. Ces effets lumineux différents existent ensemble et ne se produisent pas successivement. Ils n'apparaissent les uns après les autres dans le phosphoroscope qu'en vertu de l'inégale persistance des rayons émis.

6°. Il n'y a aucun rapport entre la réfrangibilité des rayons émis et la persistance plus ou moins grande de ceux-ci. Chaque substance a son action propre; tantôt ce sont les rayons les plus réfrangibles dont l'effet est le plus prolongé (carbonate et bisilicate de chaux), tantôt le contraire a lieu (diamant, bisulfate de quinine, platino-cyanure de potassium); avec le fluorure de calcium les rayons d'une réfrangibilité moyenne ont la persistance la moindre; les rayons les moins réfrangibles ont une durée un peu supérieure, et ensuite les rayons les plus réfrangibles.

7°. Un même corps peut être influencé par des rayons de réfrangibilité différente et peut émettre, sous l'action de chacun de ceux-ci, des rayons qui diffèrent non-seulement en durée, mais encore en réfrangibilité; dans ce cas, ce corps ne donne lieu qu'à des rayons dont la réfrangibilité est moindre que celle du rayon actif, ou au plus égale. Ainsi en impressionnant successivement un corps par des rayons violets, bleus, verts, et de moins en moins réfrangibles, la réfrangibilité des rayons émis en vertu de l'action propre

du corps peut varier, et si elle varie, elle ne présente que des rayons de moins en moins réfrangibles, comme l'analyse prismatique le démontre.

En d'autres termes, les images prismatiques données par les rayons émis en vertu de l'action de rayons incidents simples, diminuent de longueur à partir du côté violet, à mesure que la réfrangibilité du rayon incident diminue et varie du violet au rouge. Les changements de couleur observés avec la potasse caustique, le fluorure de calcium, le sulfure de calcium, sont dus à cette cause (*voir* pages 95, 85 et 93). Ainsi quand un corps est impressionné par les rayons orangés, il ne peut émettre que des rayons orangés ou rouges; s'il est impressionné par le rouge, il ne peut présenter d'autre couleur que cette dernière.

Dans certains cas où j'avais observé une émission de rayons dont la longueur d'onde était moindre que celle des rayons émis, j'ai constaté que le phénomène lumineux était compliqué d'effets de phosphorescence par élévation de température qui ne sont pas soumis aux mêmes lois, l'action calorifique pouvant exciter des rayons lumineux de toute longueur d'onde.

8°. Les limites de réfrangibilité entre lesquelles les corps sont impressionnables, c'est-à-dire les longueurs du spectre solaire actif, dépendent de la nature et de l'état moléculaire des corps. En général ces limites sont d'autant plus étendues que la lumière émise par le corps a une réfrangibilité moindre (exemples : alumine, aluminate de magnésie), sans cependant qu'il y ait de règles fixes à cet égard. D'un autre côté, les spectres des rayons actifs peuvent présenter plusieurs maxima d'action, comme le prouvent le phosphate de chaux et la leucophane; les sulfures phosphorescents avaient conduit à la même conclusion dans le premier travail.

9°. Les changements de couleur que certains corps présentent par suite de différences dans la réfrangibilité des rayons actifs, sont d'autant plus grands que les corps émet-

tent des rayons dont les réfrangibilités sont plus dissemblables entre elles et dont les images prismatiques sont plus étendues; mais avec les corps comme l'alumine, les composés d'uranium, etc., avec lesquels ces conditions ne sont pas remplies, les changements sont à peine appréciables.

10°. Chaque corps a son action propre et la composition de la lumière qu'il émet peut servir, dans certains cas, à spécifier sa composition et son état physique; on peut citer comme exemple l'alumine, ainsi que plusieurs de ses combinaisons, le diamant, etc.

Dans quelques cas on observe avec le même corps une action due à la composition chimique de ce dernier et une action dépendant d'un état moléculaire particulier. Ainsi, par exemple, le diamant donne toujours une émission de rayons peu réfrangibles (orangés et jaunes) et persistante, effet dû à la nature de la substance, et quelquefois seulement, conjointement avec ce premier effet, une émission de rayons plus réfrangibles (bleus), d'une moindre durée, dépendant d'un état moléculaire du corps, et qui est la cause de sa coloration bleue dans la partie ultra-violette du spectre solaire. D'autres substances, comme le carbonate de chaux, se comportent de même.

11°. L'identité de composition de la lumière émise par les corps placés dans le phosphoroscope ou exposés à l'action des rayons extrêmes violets, permet de conclure à l'identité des causes de la lumière émise par phosphorescence ou par fluorescence : tels sont les effets lumineux donnés par l'alumine (rubis), l'aluminate de magnésie (spinelle), les composés d'uranium, le diamant, et qui conduisent aux mêmes séries de raies noires et de lignes lumineuses dans l'appareil ou lorsqu'ils sont exposés à l'action des rayons solaires les plus réfrangibles.

12°. Les rayons émanés des corps en vertu de leur action propre, lorsque ces corps sont placés dans le phosphoroscope, agissant pour ainsi dire d'une manière continue, peuvent

donner lieu à d'autres effets qu'à des impressions sur la rétine : ils rendent lumineuses des substances phosphorescentes et produisent des actions chimiques sur les matières impressionnables en raison de leur intensité et de leur réfrangibilité, ainsi que le font les rayons solaires.

Ces conclusions montrent toute l'importance de ces nouvelles recherches dont les résultats qui peuvent être invoqués dans l'étude de plusieurs questions de physique moléculaire, servent à éclairer différents points d'analyse chimique, et permettent d'aborder les phénomènes relatifs à l'absorption de la lumière, c'est-à-dire les phénomènes qui concernent une des parties les moins connues de l'optique.

Dans un prochain Mémoire, je m'occuperai spécialement de ces effets qui offrent un exemple remarquable de transformation de forces physiques l'une dans l'autre.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur un nouveau mode de décomposition de l'acide trinitrophénylique (picrique); par M. H. Hlasiwetz (1).

Parmi les réactifs qui exercent une action réductrice sur les combinaisons nitrées organiques, on compte principalement le sulfhydrate d'ammoniaque (Zinin), l'acétate ferreux (Béchamp), le sulfite d'ammoniaque (Piria), et l'hydrogène (Geuther).

Il était intéressant d'examiner l'action qu'exercerait sur

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CX, page 289 (nouvelle série, tome XXXIV); juin 1859.

les combinaisons nitrées le cyanure de potassium, dont les propriétés réductrices ont été indiquées autrefois par M. de Liebig. C'est cette étude qui fait l'objet du présent Mémoire.

On dissout dans 4 parties d'eau, 2 parties de cyanure de potassium (préparé d'après le procédé de M. de Liebig), et on ajoute peu à peu à la liqueur, chauffée à 60 degrés, 1 partie d'acide picrique dissous dans 9 parties d'eau. La solution prend une teinte rouge de sang très-intense, et se remplit de cristaux fins et de couleur foncée. Le produit ainsi obtenu dégage une forte odeur d'acide prussique et d'ammoniaque, et se prend par le refroidissement en une bouillie épaisse. Au bout de quelques heures on passe à travers un linge, en exprimant fortement. On obtient ainsi une masse cristalline couleur de bronze, qu'on lave d'abord à l'eau et qu'on dissout ensuite dans une grande quantité d'eau bouillante. Par le refroidissement, la solution filtrée se recouvre d'une croûte cristalline d'un vert métallique, et laisse déposer de petits cristaux bruns-rouges, et verts par réflexion. Ces cristaux constituent le sel de potasse d'un nouvel acide que l'on peut nommer *isopurpurique*. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante. La solution est d'un pourpre pur et tellement intense, qu'il suffit de quelques parcelles du composé pour colorer une grande masse d'eau. Chauffé sur du platine, l'isopurpurate de potasse détone avec violence et avec un faible dégagement de lumière. La décomposition commence à environ 215 degrés. Elle a lieu à la température ordinaire sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. La solution du sel est précipitée par les sels d'argent, de plomb, de mercure et de baryte. Une solution concentrée de carbonate de potasse en précipite de l'isopurpurate de potasse devenu insoluble. La composition de ce dernier sel est représentée par la formule

$$C^{16} H^{4} K Az^{5} O^{12}.$$

L'isopurpurate de soude se forme par la réaction du cyanure de sodium sur l'acide picrique. Ce sel est beaucoup plus soluble que le sel de potasse.

L'isopurpurate d'ammoniaque se précipite lorsqu'on mélange une solution concentrée du sel de potasse avec du sel ammoniac. Il forme des cristaux foncés bruns-rouges et offrant l'éclat métallique. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout dans l'eau bouillante avec une magnifique couleur pourpre. Chauffé sur la lame de platine, il brûle instantanément comme la poudre. Il renferme $C^{16}H^{4}(AzH^{4})Az^{5}O^{12}$. Quant à ses propriétés optiques et cristallographiques, ce sel ressemble beaucoup à la murexide.

L'isopurpurate de baryte, $C^{16}H^{4}BaAz^{5}O^{12}$, préparé en mélangeant des solutions d'isopurpurate de potasse et de chlorure de barium, forme un précipité presque rouge-cinabre, soluble dans l'eau bouillante.

L'isopurpurate de chaux, $C^{16}H^{4}CaAz^{5}O^{12} + 3\,Aq$, prend naissance par double décomposition comme le sel précédent. Il se dépose au bout de vingt-quatre heures sous forme de belles aiguilles vertes offrant l'éclat métallique. Ces cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal.

Les isopurpurates d'argent et de plomb sont insolubles dans l'eau. On les prépare par double décomposition. Ils sont anhydres et offrent une composition analogue à celle des sels précédents.

De même que l'acide purpurique (1), l'acide isopurpurique ne peut pas être séparé de ses sels. Lorsqu'on traite une solution concentrée d'isopurpurate de potasse par l'acide sulfurique, ce sel se décompose et la liqueur pourpre prend une couleur jaune et exhale une odeur piquante due peut-être à de l'acide cyanique.

---

(1) BEILSTEIN, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LV, page 120.

Comme l'acide purpurique, l'acide isopurpurique paraît être bibasique. Mais il est difficile de préparer des isopurpurates neutres. Lorsqu'on ajoute de la potasse à une solution d'isopurpurate de potasse, la liqueur prend une magnifique couleur violet foncé, et il se précipite une substance très-colorée qui constitue probablement le sel neutre, mais qui s'altère très-rapidement.

On remarque des phénomènes analogues lorsqu'on traite les sels d'ammoniaque et de baryte par un excès de base.

En mélangeant une solution d'isopurpurate de potasse avec du nitrate d'argent ammoniacal, il se forme un précipité brun-violet gélatineux, sel d'argent très-basique, analogue à celui qui se forme, dans les mêmes circonstances, avec la murexide (Beilstein).

La formation de l'acide isopurpurique s'explique très-aisément, à l'aide de l'équation suivante :

$$C^{12}H^{3}Az^{3}O^{14} + 3(C^{2}AzH) + 2HO = C^{16}H^{5}Az^{5}O^{12} + C^{2}O^{4} + AzH^{3}.$$

Il paraît renfermer 2 atomes d'azote, sous forme d'acide hypoazotique. On peut le comparer à l'acide isocyanurique et envisager les deux acides comme de l'acide cyanique combiné à un nitrile nitrogéné (1).

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^{4}(H^{2}X)Az \\ C^{2}HAzO^{2} \end{matrix}\right\}}_{\text{Acide isocyanurique.}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C^{12}(H^{3}X^{2})Az \\ 2(C^{2}HAzO^{2}) \end{matrix}\right\}}_{\text{Acide isopurpurique.}}$$

S'il existait un acide nitroformique, il pourrait se transformer en acide isocyanurique, par une réaction tout à fait analogue à celle qui donne naissance à l'acide isopurpurique avec l'acide trinitrophénique. On a en effet :

$$\underbrace{C^{2}HAzO^{8}}_{\text{Acide nitroformique.}} + 3C^{2}AzH + 2HO = \underbrace{C^{6}H^{3}Az^{3}O^{6}}_{\text{Acide isocyanurique.}} + C^{2}O^{4} + AzH^{3},$$

(1) L. Schischkoff, *Annales de Chimie et Physique*, 3e série, tome XLIX, page 315.

et

$$\underbrace{C^{12}H^{3}Az^{3}O^{14}}_{\text{Acide trinitrophénique.}} + 3\,C^{2}AzH + 2\,HO = C^{16}H^{5}Az^{5}O^{12} + C^{2}O^{4} + AzH^{3}.$$

D'un autre côté, il est à remarquer que l'acide isopurpurique ne diffère de l'acide picramique que par les éléments de l'acide cyanique, comme le fait voir la comparaison des formules suivantes :

Acide isopurpurique	$C^{16}H^{5}Az^{5}O^{12}$
Acide picramique..	$C^{12}H^{5}Az^{3}O^{10}$
Acide cyanique......................	$C^{4}\quad Az^{2}O^{2}$

ÉTUDE DES VIBRATIONS LONGITUDINALES DES VERGES PRISMATIQUES LIBRES AUX DEUX EXTRÉMITÉS;

PAR M. ALFRED TERQUEM,

Professeur de Physique.

L'étude des vibrations longitudinales des verges ne présente presque aucune difficulté, quand on ne s'occupe que des nœuds produits par le mouvement longitudinal et de la relation qui existe entre le son rendu par la verge et le coefficient d'élasticité de la substance qui la forme. La théorie de ces vibrations est la même que celle des tuyaux sonores, et l'expérience la vérifie aussi complétement que possible. Chladni (1), et après lui M. Wertheim (2) déterminèrent à l'aide du son longitudinal rendu par une verge, le premier, la vitesse du son dans les corps solides, et le second, leurs coefficients d'élasticité. Savart (3) de son côté, étudiant le mouvement du sable répandu à la surface d'une verge ébranlée longitudinalement, avait reconnu que, outre les nœuds que la théorie indique, il se formait d'autres lignes nodales présentant une disposition toute particulière. Sur les verges prismatiques, en effet, ces dernières sont disposées alternativement sur les deux faces opposées; sur les verges cylindriques, elles forment des espèces d'hélices qui rampent autour de la verge; de plus, ces nœuds sont presque toujours très-voisins de ceux qui se forment quand on fait rendre à la verge le son transversal le plus rapproché du son longitudinal.

Savart reconnut immédiatement que ces nœuds devaient

(1) CHLADNI, *Traité d'Acoustique*.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XII.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LXVII.

être dus à des vibrations transversales qui accompagneraient les vibrations longitudinales ; mais il se trompa sur la nature de ce mouvement transversal. Voyant le sable lancé tangentiellement à la surface de la verge, il crut que cela ne pouvait être dû qu'à un mouvement longitudinal des molécules, analogue à celui que produirait un choc brusque exercé à l'extrémité ; une fois dans cette voie, il lui fallut recourir à de nouvelles hypothèses pour compléter sa théorie.

Voici ce qu'il dit à ce sujet :

« On est forcé d'admettre que tout corps qui vibre longitudinalement est le siége de deux mouvements, l'un qui est analogue à celui des colonnes d'air, l'autre qui se compose d'inflexions transversales alternatives, qui ont pour caractère distinctif de s'établir toujours du même côté de l'axe, sans jamais passer du côté opposé, mais qui se font d'ailleurs dans le même temps que si elles passaient périodiquement de l'autre côté de l'axe. »

Voici, selon Savart, la cause de ces inflexions. La verge étant comprimée dans le sens de sa longueur par suite de la contraction longitudinale qui accompagne par exemple la première période d'une vibration longitudinale, au lieu de rester rectiligne, s'infléchit en différents points, présentant ainsi un nombre plus ou moins considérable de courbures alternatives. Ces inflexions se maintiennent tant que la verge est assez fortement comprimée et cessent avant qu'elle ait repris sa longueurprimitive ; pendant la dilatation qui accompagne la seconde période de la même vibration, il ne se produit rien de particulier ; à chacun des angles formés par deux parties infléchies en sens contraire, il y a dilatation des molécules à la partie externe et compression à la partie interne ; le sable suivant le mouvement des molécules doit se porter vers l'angle externe.

Telle est, exposée d'une manière sommaire, la théorie proposée par Savart. Elle fut admise à défaut d'autre expli-

cation, mais toujours avec une certaine défiance. Elle présente comme défaut capital de n'être basée sur aucune expérience directe et d'être même en contradiction avec des expériences faites par Savart lui-même. Ayant fait reposer la moitié d'une verge par sa tranche à la surface d'un bain de mercure, il vit en ébranlant longitudinalement l'autre moitié, que le mercure restait en repos vis-à-vis des points où se rassemblait le sable, et au contraire était extrêmement agité dans l'intervalle; suivant sa théorie, le contraire devait avoir lieu. En second lieu, en appliquant cette même théorie aux vibrations transversales des verges, on en conclurait que le sable ne doit pas quitter les ventres, puisqu'il s'y fait alternativement des contractions et des dilatations, quand la verge en ces points passe de la forme concave à la forme convexe. On a lieu de s'étonner que Savart ait pu ainsi se laisser aller à des idées aussi peu rationnelles; ce qui, je crois, l'a induit en erreur, ce sont les expériences qu'il avait faites précédemment sur la communication du mouvement vibratoire entre divers corps solides en contact, par lesquelles il avait cru démontrer que le sable répandu à la surface des corps en vibration se meut toujours parallèlement à la direction de l'ébranlement, principe qui est loin d'avoir toute la généralité qu'il lui supposait. Dans le cas actuel, voyant le sable posséder un mouvement tangentiel, il crut indispensable d'admettre un mouvement semblable dans les molécules de la verge. Ces remarques suffisent évidemment pour faire voir combien cette théorie est peu satisfaisante.

Savart a également essayé d'appliquer sa théorie à l'explication du son à l'octave grave du son longitudinal que rendent parfois les verges. M. Wertheim (1) a depuis proposé une autre explication du même fait. Il suppose qu'il peut existe dans une verge deux ondes sonores, comme la

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXI.

théorie le démontre pour les milieux indéfinis; sur l'une, les molécules auraient des déplacements perpendiculaires à la surface de l'onde; sur l'autre, des déplacements parallèles, et cette dernière se propagerait avec une vitesse moitié moindre que la première. Nous discuterons cette explication quand nous aurons à examiner ce phénomène.

Dans la théorie que nous proposons, nous admettons comme Savart que les nœuds supplémentaires sont dus à des vibrations transversales; mais tandis qu'il divise la verge en diverses parties qui exécutent des mouvements d'oscillation autour de leurs milieux, je suppose que les molécules ont simultanément des mouvements vibratoires parallèles et perpendiculaires à l'axe de la verge; la coexistence de ces deux mouvements rend, en effet, à peu près compte de toutes les particularités que présentent les verges. Aug. Seebeck, dans la partie relative à l'acoustique du *Répertoire de Physique* de Dove, tome VI, avait déjà émis cette idée, mais il ne l'avait pas développée, ni étendue à l'explication de tous les phénomènes que présentent les verges ébranlées longitudinalement.

I.

Supposons qu'on ébranle longitudinalement une verge prismatique libre à ses deux extrémités et fixée en son milieu. En projetant du sable sur une des faces, on voit en général se dessiner, outre le nœud médian, d'autres nœuds, comme l'avait observé Savart. Ces derniers sont, comme on le voit *Pl. III*, *fig.* 1, *b*, et *fig.* 2, *b*, disposés alternativement sur les deux faces opposées, et si l'on fixe la verge en un quelconque de ces nœuds, le son cesse aussitôt. Les verges métalliques se prêtent mieux que toutes les autres à ces expériences, à cause de la facilité avec laquelle on peut les ébranler. Toutefois on peut aussi se servir de verges de verre ou de bois. Il faut éviter d'encastrer la verge dans un étau; pressée en effet dans une trop grande étendue, elle ne

vibre pas facilement jusqu'au milieu. Il vaut mieux la tenir à la main, en la pressant entre le pouce et l'index, ces deux doigts étant posés sur les faces latérales. Le choix du sable n'est pas non plus indifférent pour la netteté des lignes nodales. Le sable glissant sur la surface de la verge, il convient de le prendre très-fin, en poussière impalpable. Le grès qu'on emploie habituellement est trop léger, les parties les plus ténues restent souvent sur les ventres, où il se forme ces espèces de tourbillons que l'on observe encore mieux avec la poudre de lycopode. J'ai toujours employé du sulfate de baryte réduit en poudre et passé au tamis de soie. Le sable en grains plus gros roule à la surface de la verge, tombe par les faces latérales et disparaît très-rapidement. Quand, au contraire, on ébranle une verge transversalement à l'aide de l'archet, il est peut-être préférable d'employer du sable plus gros et débarrassé de toute poussière; avec du sable très-fin les nœuds se dessinent moins vite et avec moins de netteté.

On ébranle facilement les verges métalliques en les frottant sur les faces latérales avec les doigts enduits de colophane; pour les verges de verre, on prend un morceau de drap, légèrement humecté d'un mélange d'eau et d'acide chlorhydrique ou d'alcool.

Si, après avoir ébranlé une verge longitudinalement, on l'ébranle transversalement, de telle sorte qu'elle rende l'harmonique transversal le plus voisin du son longitudinal, les nœuds qui se forment diffèrent en général à peine de ceux qu'a produits l'ébranlement longitudinal, surtout si l'intervalle des deux sons est très-faible; seulement les nœuds qui précédemment étaient alternes, se reproduisent maintenant tous sur les deux faces opposées, comme cela résulte évidemment de la théorie des vibrations transversales des verges. Le déplacement des nœuds souvent n'atteint pas 1 millimètre; quelquefois il est plus considérable: nous verrons plus loin à quoi tiennent ces irrégularités.

Pour ébranler les verges transversalement, on les place comme l'indiquent tous les auteurs, sur de petits chevalets de liége taillés en biseau et fixés sur des disques de plomb assez lourds ; le corps sonore, étant parfaitement isolé, vibre très-facilement, et les vibrations se continuent pendant un temps assez long sans s'éteindre. Comme on est obligé de faire rendre aux verges des harmoniques très-élevés qu'il n'est pas toujours facile de faire sortir, on doit d'abord placer les chevalets au-dessous de deux nœuds, et ensuite en fixer un troisième à la surface de la verge, à l'aide d'un petit morceau de bois dur taillé en biseau.

Pour nous placer dans le cas le plus simple, supposons que l'on ébranle longitudinalement une verge dont l'épaisseur et la longueur soient telles, qu'il y ait unisson presque absolu entre le son longitudinal et un des harmoniques transversaux ; nous pourrons admettre qu'il se produit simultanément des vibrations longitudinales et transversales : voyons ce qui devra résulter de la coïncidence de ces deux mouvements vibratoires perpendiculaires. Le mouvement longitudinal ne donne naissance qu'à un seul nœud situé au milieu de la verge ; le mouvement transversal en produit un plus grand nombre dont les positions sont déterminées par les formules qu'a données Euler et qu'ont vérifiées MM. Strelke (1) et Lissajous (2). De plus, de part et d'autre d'un nœud, le mouvement vibratoire change de sens.

Soit AB un nœud transversal placé en un point quelconque de la verge autre que le milieu (*fig.* 1) ; soient m et m' deux molécules situées de part et d'autre de AB ; les déplacements longitudinaux dirigés tous deux dans le même sens pourront être représentés par mp, $m'p'$; les déplacements transversaux de sens contraire seront représentés à

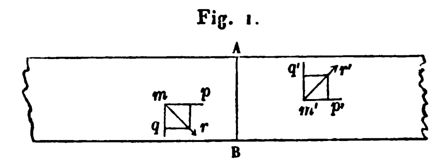
---

(1) *Annales de Poggendorff*, tome XXVII.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXX.

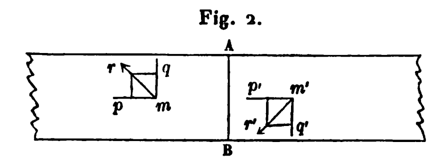
ce moment par les deux lignes *mq*, *m'q'*; ces deux déplacements, se composant entre eux, donneront une résultante

Fig. 1.



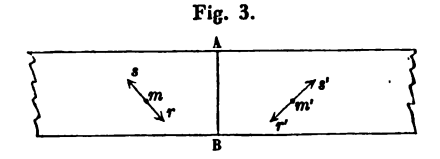
dirigée suivant les lignes *mr*, *m'r'*. Pendant la deuxième période de la même vibration, les déplacements longitudinaux et transversaux changent de sens en même temps et sont représentés par les lignes *mp* et *mq* pour *m* (*fig.* 2), et

Fig. 2.



par *m'p'* et *m'q'* pour *m'*; les résultantes seront *mr*, *m'r'*. Donc les molécules *m* et *m'*, situées de part et d'autre du nœud transversal AB, décriront dans leur mouvement vibratoire les deux lignes *rs*, *r's'* (*fig.* 3), obliques sur l'axe

Fig. 3.



de la verge et inclinées en sens contraires par rapport au plan nodal qui les sépare; cela suppose que les vitesses longitudinales et transversales, sans être égales, restent dans un rapport constant pendant toute la durée d'une vibration.

Le sable répandu à la surface de la verge est mis en mouvement et lancé obliquement en vertu de l'impulsion qui lui est communiquée par les molécules superficielles, pendant leur mouvement vers l'extérieur; pendant qu'elles

exécutent le reste de leur vibration, le sable suit la surface infléchie sans recevoir aucune impulsion. Il devra donc prendre un mouvement de glissement qui le portera vers B et l'éloignera de A pour le porter vers les deux nœuds voisins; la moitié des nœuds se trouvera ainsi dessinée sur une des faces; les autres seront disposés sur l'autre face dans les intervalles qui séparent les premiers.

Quand on ébranle une verge transversalement, le sable répandu à la surface glisse également vers les nœuds; mais ceux-ci ne sont plus alternes, comme dans le cas précédent. Comment, dans ce cas, le mouvement vibratoire de la verge peut-il donner au sable un mouvement tangentiel vers les nœuds? Aux ventres, les molécules décrivent des lignes parallèles aux plans nodaux; aussi le sable a-t-il une très-grande tendance à y rester et à y former des espèces de tourbillons; cela s'observe, même en prenant du sable très-lourd, tel que du sulfate de baryte. Une molécule prise au contraire près d'un nœud décrit des lignes légèrement obliques par rapport au plan nodal voisin et alternativement inclinées en sens contraires pendant les deux périodes d'une vibration. Le sable n'est mis en mouvement et lancé vers les nœuds que pendant le quart d'une vibration complète, quand la surface sur laquelle il est placé passe de la forme plane à la forme convexe; quand la surface passe de la forme concave à la forme plane, il ne peut la quitter, puisque la vitesse de la verge va en s'accélérant, et quand la surface de convexe devient concave, il ne peut évidemment se mouvoir. Par suite, quand le mouvement transversal existe seul, le sable se porte vers tous les nœuds sur les deux faces opposées de la verge; quand il est accompagné d'un mouvement longitudinal, les nœuds sont au contraire alternes.

La disposition générale des nœuds par l'ébranlement longitudinal n'est pas la même, suivant que l'harmonique transversal à l'unisson du son longitudinal correspond à un nombre pair ou impair de nœuds. Supposons d'abord

que le son longitudinal soit très-rapproché d'un son transversal correspondant à un nombre pair de nœuds, 14 nœuds par exemple; on peut obtenir cet accord avec une verge ayant 6^{mm},14 d'épaisseur et une longueur de 1 mètre à peu près. On a alors la disposition représentée *Pl. III*, *fig.* 1, *b*, qui est parfaitement conforme à la théorie. Sur une des faces sont les deux nœuds extrêmes; sur l'autre, le deuxième et l'avant-dernier; sur chaque face, les nœuds sont disposés symétriquement par rapport au milieu; de part et d'autre de ce point se trouvent, sur une des faces, deux nœuds consécutifs 7 et 8, dont la distance est par suite la moitié de celle de deux autres nœuds; le nœud dû au mouvement longitudinal n'est pas marqué sur cette face; sur l'autre, au contraire, il est dessiné, et sa distance aux deux nœuds voisins 6 et 9 est égale à la distance de deux autres nœuds multipliée par $\frac{3}{4}$. Cela résulte évidemment du tableau suivant, où se trouvent inscrites les distances des nœuds consécutifs de cette verge. Vis-à-vis des distances mesurées, se trouvent les mêmes distances calculées à l'aide des formules données par M. Lissajous pour les vibrations transversales des verges.

NOEUDS.	DISTANCES		NOEUDS.	DISTANCES	
	mesurées.	calculées.		mesurées.	calculées
A.1	24,5	24,4	A.2	92	92,5
1.3	142	142,5	2.4	149	148
3.5	149	148	4.6	148	148
5.7	147,5	148	6.C	111,5	111
7.8	75	74	C.9	111,5	111
8.10	148	148	9.11	148	148
10.12	148	148	11.13	148	148
12.14	141	142,5	13.B	91,5	92,5
14.B	24	24,4			

Si donc l'harmonique transversal correspond à un nombre pair de nœuds, on aura nécessairement l'une ou l'autre de ces deux dispositions, suivant que le nombre de nœuds sera $4n$ ou $4n+2$.

$4n+2$.

Milieu.

1re face	1 — 3 —...— $2n+1$	$2n+2$ ——— ...$4n$ ——— $4n+2$
2e face	— 2 — 4...$2n$ ———	——— $2n+3$...— $4n+1$ ———

$4n$.

Milieu.

1re face	1 — 3 ... $2n-1$ —	——— $2n+2$...$4n-2$ ——— $4n$
2e face	— 2 — 4...——— $2n$	$2n+1$ ——— ... ——— $4n-1$ —

Admettons au contraire que l'harmonique transversal corresponde à un nombre impair de nœuds, à 13 nœuds par exemple ; ce nouvel accord a lieu avec la même verge pour une longueur égale à 857 millimètres. On aura la disposition indiquée *Pl. III*, *fig.* 2, *b*. Le nœud du milieu, qui appartient à la fois au mouvement longitudinal et transversal, est marqué sur les deux faces ; à côté de ce nœud se trouve sur une des faces le nœud précédent 6, et sur l'autre le nœud suivant 8. Les nœuds extrêmes sont sur les deux faces opposées, et enfin de part et d'autre du nœud du milieu le sable se meut dans le même sens. La théorie indique en effet qu'il doit en être ainsi.

Voici le tableau des mesures prises dans ce cas :

NOEUDS.	DISTANCES mesurées.	DISTANCES calculées.	NOEUDS.	DISTANCES mesurées.	DISTANCES calculées.
A.1	22,5	22,6	A.2	85	85,7
1.3	131	131,7	2.4	136	137,1
3.5	136	137,1	4.6	137	137,1
5.7	139	137,1	6.7	69,5	68,5
7.8	68	68,5	7.9	137	137,1
8.10	137	137,1	9.11	137	137,1
10.12	137	137,1	11.13	131	131,7
12.B	85	85,7	13.B	22,5	22,6

La disposition générale des nœuds sera donc la suivante, le nombre des nœuds étant $4n+1$ ou $4n-1$.

$4n-1$.

1re face 1 — 3 — ... $2n-1.2n$ ——— ... $4n-2$———
2e face —2 —4 ... ——— $2n.2n+1$ ... ———$4n-1$

$4n+1$.

1re face 1 — 3 — ... —$2n+1.2n+2$ ... $4n$ ———
2e face — 2 — 4 ... $2n.2n+1$ ——— ... — $4n+1$

On peut remarquer que dans le premier cas, c'est-à-dire quand le nombre des nœuds est pair, les nœuds sont disposés symétriquement par rapport au milieu, mais que la disposition est différente sur les deux faces opposées ; quand le nombre des nœuds est impair, il y a symétrie par rapport au centre de la verge, la première moitié d'une des faces présentant la même disposition que la deuxième moitié de l'autre face.

Il est évident que les deux dispositions précédentes sont les seules que l'on puisse obtenir quand on admet l'unisson absolu des deux sons. Elles sont encore très-nettes quand

l'unisson n'existe pas parfaitement; mais jamais on n'obtient quatre dispositions différentes, comme l'avait indiqué Savart.

La formation de ces nœuds supplémentaires par l'ébranlement longitudinal étant due à la coexistence du mouvement transversal synchrone, inversement en ébranlant une verge transversalement il devra se produire un mouvement longitudinal, quand l'intervalle du son transversal et du son longitudinal sera très-faible. Les deux sons n'étant pas complétement identiques, il se fait ici une espèce d'entraînement ou de communication de mouvement, comme cela a lieu quand on fait vibrer l'un à côté de l'autre deux corps sonores, soit deux tuyaux, soit deux diapasons, ou deux cordes presque à l'unisson; cette communication de mouvement doit dépendre plutôt de la différence qui existe entre les nombres de vibrations des sons rendus par les deux instruments que de leur rapport. Aussi dans le cas actuel la coexistence des deux mouvements longitudinal et transversal se produit-elle plus facilement pour les sons graves que pour les sons aigus, sans qu'il soit possible de préciser exactement la limite de l'intervalle des deux sons, pour lequel elle cesse. Si l'intervalle du son transversal au son longitudinal est assez considérable, le mouvement longitudinal ne se produira pas en ébranlant transversalement; quand il commence à devenir peu sensible à l'oreille, le mouvement longitudinal apparaît de plus en plus intense à mesure que cet intervalle diminue. Or, dans une verge de dimensions quelconques, on peut toujours, en la coupant par une de ses extrémités, arriver à établir l'unisson entre le son longitudinal et un harmonique transversal. Le nombre des vibrations longitudinales varie en effet en raison inverse de la longueur de la verge; le nombre des vibrations transversales varie en raison inverse du carré de la longueur; donc, si on diminue la longueur d'une verge, le son transversal montera plus vite que le son longitudinal, et s'il est

d'abord plus bas, il s'en rapprochera de plus en plus, lui deviendra égal et le dépassera.

On peut même, à l'aide du sonomètre, déterminer approximativement quelle sera la longueur de la verge pour laquelle l'unisson cherché sera atteint. Soient en effet L la longueur actuelle de la verge, m et m_1 les longueurs de la corde du sonomètre qui sont à l'unisson du son longitudinal et du son transversal inférieur qui en approche le plus, x la longueur cherchée.

On aura

$$m_1 > m_1, \quad \frac{mx}{L} = \frac{m_1 x^2}{L^2},$$

d'où

$$x = L \times \frac{m}{m_1}.$$

La longueur obtenue ainsi n'est qu'approchée à cause des inexactitudes inhérentes à la détermination de m et m_1; c'est plutôt l'observation même des phénomènes qui doit guider dans cette opération.

Si donc on diminue peu à peu la longueur d'une verge de manière qu'un des harmoniques transversaux plus bas que le son longitudinal s'en rapproche de plus en plus, on voit, en ébranlant transversalement, s'établir progressivement la disposition alterne des nœuds qui caractérise l'ébranlement longitudinal. Elle commence à se manifester d'abord aux extrémités, tous les nœuds voisins du milieu se reproduisant sur les deux faces; puis de nouveaux nœuds deviennent moins nets, finissent par disparaître, et enfin l'ébranlement transversal donne la même disposition que l'ébranlement longitudinal, quand les deux sons diffèrent d'un intervalle à peine appréciable à l'oreille. On voit donc que si l'unisson est encore assez éloigné, le mouvement longitudinal, d'abord très-faible, ne peut manifester son action qu'aux extrémités, où il est le plus intense; au milieu, le sable obéit encore aux impulsions qui lui sont

communiquées par le mouvement transversal seul; puis, comme le mouvement longitudinal devient plus intense à mesure que les deux sons se rapprochent, son action s'étend alors jusqu'au milieu.

Néanmoins la disposition des nœuds par l'ébranlement transversal est toujours inverse de celle que produit l'ébranlement longitudinal, c'est-à-dire que les nœuds qui se trouvent sur une des faces de la verge quand on ébranle longitudinalement, se dessinent au contraire sur la face opposée par le second mode d'ébranlement et inversement, comme on le voit, *Pl. III*, *fig.* 1, *b* et *c*, et *fig.* 2, *b* et *c*; les *fig.* 1, *a* et *fig.* 2, *a*, donnent la disposition des nœuds quand le mouvement transversal existe seul. De plus, si l'harmonique transversal correspond à un nombre impair de nœuds, il y a identité entre les dispositions de nœuds produits par les deux modes d'ébranlements, quoiqu'elles soient inverses; si, au contraire, il correspond à un nombre pair de nœuds, les deux nœuds voisins du milieu sont marqués sur une des faces; sur l'autre, au lieu du nœud qui occupe le milieu, il se forme quatre nœuds consécutifs. Cela tient évidemment à ce que le mouvement longitudinal est toujours très-faible vers le milieu; du reste, dans les mêmes circonstances l'ébranlement longitudinal donne souvent la même disposition. Voici par suite les dispositions nodales observées par les deux modes d'ébranlement dans les deux cas cités précédemment et représentés *Pl. III*, *fig.* 1 et 2.

Verge de laiton...... { Longueur, 1000 millimètres. / Épaisseur, $6^{mm},14$.

Nombre de nœuds transversaux = 14.

Ébranlement longitudinal.

	Milieu.	
1re face.	1 — 3 — 5 — 7	8 — 10 — 12 — 14.
2e face.	— 2 — 4 — 6 —	— 9 — 11 — 13 —.

Ébranlement transversal.

1re face. — 2 — 4 — 6 . 7 . 8 . 9 — 11 — 13 —.
2e face. 1 — 3 — 5 — 7 . 8 — 10 — 12 — 14.

Verge de laiton...... { Longueur, 856 millimètres. Épaisseur, 6mm,14.

Nombre des nœuds = 13.

Ébranlement longitudinal.

1re face. 1 — 3 — 5 — 7 . 8 — 10 — 12 —.
2e face. — 2 — 4 — 6 . 7 — 9 — 11 — 13.

Ébranlement transversal.

1re face. — 2 — 4 — 6 . 7 — 9 — 11 — 13.
2e face. 1 — 3 — 5 — 7 . 8 — 10 — 12 —.

Quand, en continuant à raccourcir la verge, l'intervalle des deux sons ne peut plus être apprécié par l'oreille, le son longitudinal et le son transversal sortent très-difficilement. En ébranlant longitudinalement la verge, on entend en même temps le troisième harmonique longitudinal, pour lequel il existe également un nœud au milieu. En outre le sable, après s'être réuni aux nœuds qui s'étaient formés précédemment, par un ébranlement plus énergique se sépare brusquement à la fin, et tend à se réunir sur les nœuds intermédiaires qui appartiennent à la face opposée. Si, au lieu de tenir la verge entre les doigts, on la pose sur des chevalets de liége disposés de la même manière que pour l'ébranler transversalement, le son sort plus facilement, même sans fixer le milieu, en fixant au contraire un des points où doit se faire un des nœuds du mouvement transversal.

L'ébranlement transversal devient également difficile; le

plus souvent, au lieu de l'harmonique transversal à l'unisson du son longitudinal, on obtient soit l'harmonique inférieur, soit l'harmonique supérieur. On réussit mieux en ébranlant d'abord longitudinalement la verge posée sur des chevalets de liége, puis ensuite passant l'archet sur l'extrémité pendant que le son persiste encore. La disposition des nœuds, dans ce cas, tantôt est identique à celle que donne l'ébranlement longitudinal, tantôt inverse comme précédemment. Il suffit souvent de presser plus ou moins fortement l'archet contre l'extrémité de la verge pour obtenir l'une ou l'autre disposition; le même changement se produit quelquefois en ébranlant la verge par l'une ou par l'autre extrémité.

A mesure que l'on se rapproche de l'unisson, l'ébranlement longitudinal devient de plus en plus difficile; le sable montre quand l'unisson absolu est atteint, une indécision complète, se réunissant tantôt sur certains nœuds, tantôt sur les nœuds intermédiaires, souvent sur tous les nœuds qui alors cessent d'être alternes; néanmoins ils ne sont jamais nets, à cause du peu d'énergie du mouvement vibratoire et des oscillations du sable, qui tend successivement à se réunir soit sur l'un, soit sur l'autre système de nœuds; ces oscillations sont accompagnées de battements provenant d'une augmentation d'intensité du son, quand un certain système de vibrations s'établit pendant quelques instants. Il semble par suite que le mouvement longitudinal ne puisse pas exister seul et qu'il doive nécessairement être accompagné d'un mouvement transversal isochrone, la direction relative des deux mouvements venant à changer, quand l'un des sons, d'abord plus bas que l'autre, l'atteint et le dépasse. Si l'on raccourcit davantage la verge, le son transversal devenant plus élevé que le son longitudinal, l'ébranlement longitudinal redevient plus facile, et les nœuds présentent définitivement la disposition inverse de celle qui existait avant l'unisson; le sable conserve encore au

commencement de l'ébranlement une légère hésitation, qui diminue de plus en plus à mesure que l'on s'écarte de l'unisson.

L'ébranlement transversal donne des résultats moins nets avant comme après l'unisson, la disposition alterne des nœuds étant tantôt identique à celle que donne l'ébranlement longitudinal, tantôt inverse. Quand les deux sons commencent à différer, la disposition inverse se produit seule, et en même temps l'ébranlement devient plus facile. Souvent l'ébranlement transversal donne après l'unisson, quand le renversement des nœuds par l'ébranlement longitudinal s'est déjà opéré, la même disposition qu'avant l'unisson; le renversement ne s'opère que quand le son transversal est déjà assez élevé au-dessus du son longitudinal : c'est à ce moment surtout que l'ébranlement transversal devient le plus difficile.

La longueur qui correspond à l'unisson absolu du son transversal et du son longitudinal peut, par l'observation des faits précédents, être déterminée en général à moins de 1 millimètre près, surtout avec des verges de 1 mètre à $1^m,50$; c'est ce que démontrent les observations suivantes :

Verge de laiton ..... Épaisseur $= 6^{mm},14$.

Ébranlement longitudinal. — 15 nœuds.

Longueur = 1156 millimètres.

1re face. 1 — 3 — 5 — 7. 8 — 10 — 12 — 14 — .
2e face. — 2 — 4 — 6 — 8. 9 — 11 — 13 — 15.

Le sable, qui s'était d'abord réuni aux nœuds indiqués, tend à la fin de l'ébranlement à les quitter pour se porter sur les nœuds intermédiaires.

Longueur = 1153.

La disposition des nœuds est devenue inverse :

1re face. — 2 — 4 — 6 — 8. 9 — 11 — 13 — 15.
2e face. 1 — 3 — 5 — 7. 8 — 10 — 12 — 14 —.

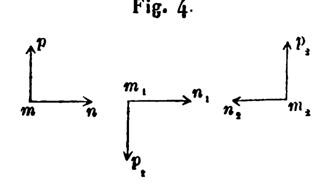
L'ébranlement transversal donne exactement la même disposition que l'ébranlement longitudinal, et cette identité se conserve jusqu'à ce que la longueur se réduise à 1146 millimètres pour laquelle les nœuds changent de face.

Il serait facile de multiplier ces exemples.

On voit donc en résumé que l'on peut expliquer d'une manière générale les faits exposés précédemment, en admettant la coexistence de deux mouvements vibratoires de même période, l'un transversal, l'autre longitudinal; mais un grand nombre de faits échappent encore à la théorie et semblent dépendre de la constitution moléculaire de la substance même, d'une manière qui nous est complétement inconnue.

En admettant ainsi l'existence de deux mouvements perpendiculaires qui se composent, il y a au point de vue de la théorie une indifférence complète sur la direction relative de ces deux mouvements; cela ne dépend que de la constitution de la verge. Si le son longitudinal et le son transversal diffèrent peu, les deux modes d'ébranlements donnent aux molécules des mouvements analogues. Seulement si mp et mn (*fig.* 4) représentent à un moment donné les

Fig. 4.



déplacements d'une molécule m quand on ébranle longitudinalement la verge, les déplacements dus à l'ébranlement

transversal seront, pour la même molécule, $m_1 n_1$ et $m_1 p_1$; ou bien $m_2 p_2$ et $m_2 n_2$.

Quand l'unisson est atteint, par l'ébranlement longitudinal un des deux mouvements élémentaires change de sens, probablement le mouvement longitudinal. L'ébranlement transversal donne, au contraire, les deux dispositions de lignes nodales aussi bien au-dessous qu'au-dessus de l'unisson, probablement à cause de l'indifférence de la direction relative des deux mouvements élémentaires. L'unisson même est caractérisé par une véritable indifférence dans le sens des mouvements, par la difficulté qu'on éprouve à ébranler la verge longitudinalement et transversalement, et enfin par les battements qui accompagnent les oscillations du sable quand il semble hésiter entre une certaine disposition de nœuds et l'inverse.

Des faits que nous exposerons plus loin conduisent à admettre que c'est le sens du mouvement longitudinal qui change suivant le mode d'ébranlement, et quand la différence entre les deux sons change de signe.

Il est à peine nécessaire d'ajouter que la largeur n'a aucune influence sur ces phénomènes, à la condition d'être toujours très-petite relativement à la longueur, de telle sorte qu'on puisse considérer toutes les molécules d'une même section comme ayant le même mouvement.

II.

D'après ce qui précède, il est facile de prévoir la disposition de nœuds qui se produira quand il y aura unisson entre un harmonique longitudinal autre que le son fondamental, et un harmonique transversal; je n'ai examiné que ce qui est relatif au deuxième harmonique longitudinal. Pour les harmoniques plus élevés, cette étude serait beaucoup plus difficile, à cause de l'acuité des sons et du rang de l'harmonique transversal à l'unisson du son longitudinal; il est convenable même dans ce cas d'employer des

verges minces, avec lesquelles les harmoniques transversaux d'un rang élevé se produisent plus facilement qu'avec des verges plus épaisses. Pour faire sortir le deuxième harmonique longitudinal d'une verge, il suffit de la faire reposer sur des chevalets de liége placés au-dessous des points où doivent se faire les deux nœuds ; on ébranle la verge d'une main, pendant que de l'autre on la serre latéralement à l'un des nœuds.

Les nœuds dus au mouvement longitudinal sont à une distance des extrémités égale au quart de la longueur de la verge ; au milieu et aux extrémités sont des ventres. Il est facile de reconnaître que jamais il ne pourra y avoir coïncidence entre les nœuds du mouvement longitudinal et un des nœuds du mouvement transversal. Soit en effet n le nombre de nœuds du son transversal à l'unisson du deuxième harmonique longitudinal. La distance du deuxième nœud et de l'avant-dernier à l'extrémité est donnée par l'expression $\frac{5l}{2(2n-1)}$, l étant la longueur de la verge. Donc la distance de ce même nœud au nœud du mouvement longitudinal le plus voisin sera

$$\frac{l}{4}-\frac{5l}{2(2n-1)}=\frac{(2n-11)l}{4(2n-1)}.$$

A partir du deuxième nœud, surtout pour un harmonique aussi élevé, tous les nœuds sont équidistants et leur distance est égale à $\frac{2l}{2n-1}$. Supposons que le nœud du mouvement longitudinal tombe entre les deux nœuds du mouvement transversal m et $m+1$, comptés à partir du second, on aura

$$m\frac{2l}{2n-1}<\frac{(2n-11)l}{4(2n-1)}<(m+1)\frac{2l}{2n-1},$$

d'où

$$m<\frac{2n-11}{8}<m+1;$$

m est donc égal à la partie entière du quotient de $2n - 11$ par 8. Pour avoir le rang absolu de ce nœud à partir de l'extrémité, il faudra ajouter 2 à ce nombre. Ainsi le rang du nœud qui précède immédiatement le nœud du mouvement longitudinal est égal à la partie entière du nombre fractionnaire $\frac{2n-11}{8} + 2$ ou $\frac{2n+5}{8}$. Cette expression ne pourra jamais représenter un nombre entier, puisque $2n + 5$ est un nombre impair; par suite, il n'y aura jamais coïncidence entre un des deux nœuds dus au mouvement longitudinal et un de ceux que produit le mouvement transversal. Le premier nœud du mouvement longitudinal tombera entre les deux nœuds du mouvement transversal dont les rangs sont exprimés par les parties entières des deux expressions $\frac{2n+5}{8}$ et $\frac{2n+13}{8}$, et le second entre les nœuds dont les rangs sont les quotients entiers des nombres $\frac{6n+3}{8}$ et $\frac{6n+11}{8}$.

La distance du nœud du mouvement longitudinal au nœud le plus voisin dépend de la longueur de la verge, du nombre de nœuds et de la forme de ce dernier nombre. Un calcul très-simple donne en effet les valeurs suivantes pour cette distance.

Nombre de nœuds.	Distance au nœud précédent.	Distance au nœud suivant.
$n = 4n'$,	$\frac{5l}{4(2n-1)}$,	$\frac{3l}{4(2n-1)}$.
$n = 4n' + 1$,	$\frac{7l}{4(2n-1)}$,	$\frac{l}{4(2n-1)}$.
$n = 4n' + 2$,	$\frac{l}{4(2n-1)}$,	$\frac{7l}{4(2n-1)}$.
$n = 4n' + 3$,	$\frac{3l}{4(2n-1)}$,	$\frac{5l}{4(2n-1)}$.

Ou bien, en ne prenant que de la distance au nœud le plus voisin :

Nombre de nœuds.	Distance au nœud le plus voisin.
$n \begin{cases} = 4n' \\ = 4n' - 1 \end{cases}$	$\dfrac{3l}{4(2n-1)}$.
$n \begin{cases} = 4n' + 1 \\ = 4n' + 2 \end{cases}$	$\dfrac{l}{4(2n-1)}$.

Cela posé, voyons ce qui résultera pour la disposition des nœuds de la coexistence du mouvement longitudinal et du mouvement transversal. De part et d'autre du milieu qui est un ventre, les déplacements longitudinaux s'exécutent dans le même sens ; donc l'alternance des nœuds dus au mouvement transversal concomitant se continuera comme en tout autre point de la verge. De part et d'autre d'un nœud du mouvement longitudinal, les déplacements suivant l'axe étant de sens contraires, il y aura inversion dans la disposition des nœuds dus au mouvement transversal. Supposons que le nœud du mouvement longitudinal tombe entre les deux nœuds du mouvement transversal m et $m+1$; sur une des faces le nœud du mouvement longitudinal ne sera pas marqué, les deux nœuds m et $m+1$ le seront au contraire ; sur l'autre il le sera, et les nœuds du mouvement transversal les plus voisins seront $m-1$ et $m+2$. La disposition des nœuds sera donc la même que celle qui existe au milieu d'une verge quand il y a unisson entre le son longitudinal fondamental et un des sons transversaux correspondant à un nombre pair de nœuds. Par suite, à chaque nœud du mouvement longitudinal il s'opère un changement dans la parité des nœuds du mouvement transversal qui sont distribués sur chaque face, et comme il y a nécessairement deux changements semblables, si le nombre des nœuds du mouvement transversal est pair, sur une même face se trouvent le premier et l'avant-dernier

nœud; si ce nombre est impair, sur une face seront le premier et le dernier nœud, et sur l'autre le deuxième et l'avant-dernier.

Comme exemple des dispositions précédentes, nous indiquerons les résultats fournis par une verge de laiton ayant pour dimensions :

Longueur..........	1158mm,
Largeur..........	24mm,
Épaisseur..........	3mm,96.

Il y a pour cette longueur sensiblement unisson entre le deuxième harmonique longitudinal et le son transversal correspondant à 26 nœuds. On voit, *Pl. III*, *fig.* 3, *a*, la disposition des nœuds du mouvement transversal existant seul, et *fig.* 3, *b*, celle qui est produite par l'ébranlement longitudinal. Voici du reste les nombres d'après lesquels cette figure a été construite. Comme précédemment, en face des longueurs observées nous avons placé les mêmes longueurs calculées à l'aide des formules de M. Lissajous et celles que nous avons données plus haut.

1re FACE.			2e FACE.		
NOEUDS.	DISTANCES observées.	DISTANCES calculées.	NOEUDS.	DISTANCES observées.	DISTANCES calculées.
A,1	15mm	15mm	A.2	56mm	56,76 mm
1.3	87	87,17	2.4	91	90,82
3.5	91	90,82	4.6	91	90,82
5.7	91	90,82	6.L	51	51,08
7.8	45,5	45,41	L.9	85	85,15
8.10	91	90,82	9.11	91	90,82
10.12	91	90,82	11,13	91	90,82
12.14	91	90,82	13.15	91	90,82
14.16	91	90,82	15.17	91	90,82
16.18	91	90,82	17.19	91	90,82
18.L'	85	85,15	19.20	46,5	45,41
L'.21	51	51,08	20.22	91	90,82
21.23	91	90,82	22.24	91	90,82
23.25	91	90,82	24.26	87	87,17
25.B	57	56,76	26.B	15,5	15

En calculant les rangs des nœuds du mouvement transversal entre lesquels tombent ceux du mouvement longitudinal, on a

$$\frac{2n+5}{8}=\frac{57}{8}=7+\frac{1}{8},\quad \frac{6n+3}{8}=\frac{159}{8}=19+\frac{7}{8}.$$

Donc les nœuds du mouvement longitudinal tomberont, l'un entre le 9e et le 10e nœud du mouvement transversal et l'autre entre les nœuds 19 et 20, ce que l'on observe en effet.

En faisant varier la longueur de la verge, on voit se reproduire les mêmes phénomènes que ceux déjà signalés dans le cas de l'unisson du son longitudinal et d'un harmonique transversal.

Si le son longitudinal diffère très-peu du son transversal,

en ébranlant la verge transversalement, on obtient également des nœuds disposés alternativement sur les deux faces opposées ; les nœuds commencent à disparaître d'abord au milieu et aux extrémités, c'est-à-dire aux ventres du mouvement longitudinal, puis l'alternance se continue jusqu'aux nœuds du même mouvement ; la disposition des nœuds que donne l'ébranlement transversal est alors inverse de la disposition obtenue par l'ébranlement longitudinal. Elle se trouve représentée *Pl. III*, *fig.* 3, *c*, pour la verge dont il s'est agi plus haut. Il faut remarquer cependant que, dans le voisinage des nœuds du mouvement longitudinal, il y a bien, comme l'indique la théorie, sur une des faces deux nœuds consécutifs, 7 et 8, 19 et 20 ; mais sur l'autre, au lieu des nœuds du mouvement longitudinal, souvent on a 4 nœuds consécutifs 6, 7, 8 et 9, et 18, 19, 20, 21 ; cela est évidemment dû à ce que dans cette partie de la verge le mouvement longitudinal est très-faible ; quelquefois même l'ébranlement longitudinal donne la même disposition. Les nœuds peuvent paraître moins régulièrement disposés quand le nœud du mouvement longitudinal est très-voisin d'un des nœuds du mouvement transversal, comme cela a lieu ici ; alors, au lieu des deux nœuds qui sont en trop, un seul se dessine, 7 et 20, et la disposition est la même que s'il y avait coïncidence absolue du nœud du mouvement longitudinal et d'un nœud du mouvement transversal, comme cela se produit au milieu d'une verge, quand le son longitudinal est à l'unisson d'un son transversal correspondant à un nombre impair de nœuds.

Quand les deux sons diffèrent encore moins l'un de l'autre, l'ébranlement longitudinal devient difficile, de même que l'ébranlement transversal, et celui-ci donne tantôt la même disposition que le premier mode d'ébranlement, tantôt l'inverse ; quand l'unisson est atteint, les nœuds changent de faces par l'ébranlement longitudinal ;

la disposition reste encore indécise par l'ébranlement transversal, puis elle se renverse définitivement, quand le son transversal commence à monter sensiblement au-dessus du son longitudinal. Ensuite, si on continue à raccourcir la verge, l'alternance des nœuds par l'ébranlement transversal cesse peu à peu, les nœuds réapparaissent d'abord autour des nœuds du mouvement longitudinal, puis ensuite peu à peu jusqu'au milieu et aux extrémités. Comme les sons produits correspondent à un très-grand nombre de vibrations, des variations de longueur très-faibles suffisent pour produire une notable différence entre les deux sons, et changer totalement les dispositions nodales.

Les phénomènes seraient évidemment les mêmes s'il y avait unisson entre le 3e harmonique longitudinal ou un harmonique plus élevé et un son transversal. L'étude en serait plus difficile, à cause de l'acuité excessive des sons et ne m'a pas semblé devoir présenter un très-grand intérêt.

III.

Nous avons dit, en parlant de la théorie de Savart, que certaines verges soumises à un ébranlement longitudinal énergique rendent quelquefois un son à l'octave grave du son longitudinal ; ce son, d'un timbre particulier, est souvent désigné sous le nom de son *rauque*. Quand on le produit à l'aide d'une verre de verre, il n'est pas rare de la voir se briser en quelque point, même de la partie non frottée ; cet accident se produit plus facilement avec les verges épaisses qu'avec les verges minces.

Savart, comme nous l'avons dit, avait essayé avec sa théorie d'expliquer ce nouveau fait. M. Wertheim, après avoir démontré l'insuffisance de la théorie de Savart, proposa d'admettre l'existence de deux ondes sonores, dont les vitesses de propagation seraient dans le rapport de 1 à 2 ; la plus rapide, accompagnée de déplacements normaux,

donnerait naissance au son longitudinal ordinaire; la seconde, accompagnée de déplacements parallèles à la surface de l'onde, et ici perpendiculaires à l'axe, donnerait naissance au son à l'octave grave du son longitudinal.

Il m'a semblé qu'il était plus naturel d'appliquer à ce cas l'explication qui convenait aux cas précédents, c'est-à-dire d'admettre que le son à l'octave grave est dû à un mouvement transversal ordinaire, produit par un harmonique transversal à l'octave grave du son longitudinal. J'ai reconnu en effet, en opérant sur des verges d'épaisseur très-différentes et dont les longueurs variaient depuis 2 mètres jusqu'à 700 millimètres, que le son à l'octave grave ne se produit pas constamment, avec quelque énergie qu'on ébranle la verge; au contraire, il se produit toujours quand on donne à la verge une longueur telle, qu'il y ait un harmonique transversal assez rapproché de l'octave grave du son longitudinal, même quand les deux sons diffèrent encore notablement. Or, avec des verges longues et minces, dans lesquelles les harmoniques transversaux sont assez rapprochés les uns des autres, cette condition est très-souvent satisfaite; par suite on devra rencontrer un grand nombre de verges dans lesquelles le son à l'octave grave se produira; mais il suffira souvent de les raccourcir de 1 à 2 centimètres pour qu'il cesse de sortir; inversement, avec des verges courtes et épaisses, qui le donnent plus rarement, on le produira aussi facilement, en amenant un harmonique transversal à l'unisson de l'octave grave du son longitudinal. Examinons maintenant les phénomènes particuliers qui accompagnent la production de ce son, et voyons jusqu'à quel point la théorie peut en rendre compte.

Supposons que l'on prenne une verge, avec laquelle on peut facilement obtenir le son à l'octave grave du son longitudinal et qui par suite possède un harmonique transversal sensiblement à la même hauteur.

Pour faire sortir le son à l'octave grave en ébranlant une verge longitudinalement, il faut le plus souvent la presser fortement entre les doigts qui servent à l'ébranler. Ce deuxième son ne dure qu'un instant très-court, et en même temps le sable réuni aux nœuds qui se forment lorsque le son longitudinal sort seul, est lancé avec une grande violence à la surface de la verge, pour revenir ensuite vers sa position primitive, quand le 2e son vient à cesser. La verge paraît ainsi éprouver une secousse passagère que l'on ressent parfaitement dans les doigts, qui, en la pressant latéralement, servent à la soutenir. Ces faits avaient déjà été observés par Savart; il avait reconnu en outre, en faisant reposer par sa tranche une des moitiés de la verge à la surface d'un vase rempli d'eau, qu'il se forme les mêmes nœuds que ceux que l'on observe quand la verge rend l'harmonique transversal à l'unisson de l'octave grave du son longitudinal. Ses observations s'étaient arrêtées là.

M. Wertheim a employé, pour étudier le mouvement vibratoire des verges dans ce cas, le procédé déjà employé par M. Duhamel; il plaçait une petite pointe à l'extrémité d'une verge fixée en son milieu et donnant le son à l'octave grave; il étudiait ensuite les courbes tracées sur une lame de verre couverte de noir de fumée, en donnant à la pointe différentes positions, et en imprimant à la lame de verre des déplacements dans diverses directions. Ces courbes ont en général des formes fort compliquées, à cause des mouvements vibratoires qui existent à la fois dans les trois directions parallèles aux arêtes de la verge, et de plus elles se modifient suivant la vitesse du déplacement de la lame de verre.

J'ai observé, dans ce cas, quelques faits qui n'avaient pas encore été signalés, et qui, pour la plupart, s'expliquent très-facilement par l'hypothèse de la coexistence des deux mouvements vibratoires.

Si, le son transversal étant plus bas que l'octave grave du

son longitudinal, on raccourcit la verge, l'intervalle de ces deux sons, comme nous l'avons vu, va en diminuant. Alors le son rauque sort plus facilement, par un ébranlement longitudinal moins énergique, et même souvent il est impossible de toucher la verge sans qu'il se produise; en même temps son timbre change de nature; il perd son caractère particulier pour devenir semblable à celui des autres sons rendus par la verge; mais ce qui caractérise surtout ce mode de vibrations, c'est le mouvement particulier que prend le sable par l'ébranlement longitudinal et transversal. Au moment où se produit le son à l'octave grave, le sable est lancé vivement à la surface de la verge, et il revient ensuite vers les nœuds sur lesquels il était primitivement accumulé. Si le son transversal est très-rapproché de l'octave grave du son longitudinal, mais cependant encore au-dessous, ce mouvement devient plus énergique; le sable se porte du milieu et des différents nœuds auxquels il était rassemblé vers les extrémités, en s'arrêtant quelques instants sur les nœuds du mouvement transversal à l'octave grave du son longitudinal; il ne dépasse pas certains nœuds de cet harmonique, il franchit les autres au contraire très-facilement, et continue son mouvement vers l'extrémité sans revenir en arrière. En même temps que l'intervalle des deux sons diminue, le son à l'octave grave persiste pendant un temps plus considérable; mais on reconnaît à l'oreille, de même que par le mouvement du sable, que ce son n'est jamais continu. Pendant tout le temps qu'on ébranle la verge, il sort en produisant une espèce de roulement, et on entend, pendant les instants qui séparent ces battements, le son longitudinal persister seul; si on abandonne la verge à elle-même, le mouvement vibratoire s'éteignant peu à peu, le son à l'octave grave sort par battements de plus en plus écartés, pour s'éteindre ensuite tout à fait et ne laisser subsister que le son longitudinal. Mais le son longitudinal peut encore être entendu quand sort le son à

l'octave grave, quoiqu'il ne soit pas toujours très-facile de le distinguer, à cause de l'intensité beaucoup plus grande de ce dernier son.

Le sable, comme nous l'avons dit plus haut, se trouve lancé vers les extrémités de la verge; il ne franchit pas certains nœuds qui restent par suite marqués, tant que le deuxième son se fait entendre; les autres ne sont indiqués que par un léger temps d'arrêt du sable dans son mouvement tangentiel. Les nœuds qui restent marqués ne sont pas en général distribués très-régulièrement à la surface de la verge. Ainsi pour la verge citée précédemment (épaisseur = $3^{mm},96$, largeur = 20 millimètres) on obtient facilement le son à l'octave grave pour une longueur égale à 1226 millimètres, le son transversal qui est à l'unisson correspondant à 13 nœuds. La disposition des nœuds quand sort le son à l'octave grave, est la suivante :

1re face : — 2 — — 5. 6. 7. 8. 6 — — 12 —.
2e face : 1 — 3. 4 — — 7 — — 10. 11 — 13.

Aux nœuds indiqués par des chiffres, le sable s'arrête sans les dépasser; à ceux qui sont représentés par des traits, il ne s'arrête qu'un instant et continue sa marche vers l'extrémité; quand le son à l'octave grave vient à cesser, et dans l'intervalle des battements qu'il produit, le sable quitte les nœuds indiqués pour se reporter en arrière vers les nœuds qui accompagnent le son longitudinal ordinaire.

On peut expliquer par la coexistence des deux mouvements vibratoires le mouvement du sable vers les extrémités de la verge au moment de la production du son à l'octave grave, ainsi que la disposition des nœuds.

Chaque molécule de la verge, en effet, est animée simultanément de deux mouvements perpendiculaires de périodes différentes, le mouvement transversal ayant une durée double de celle du mouvement longitudinal. Par suite les molécules doivent décrire dans l'espace des courbes

semblables à celles que l'on observe dans les remarquables expériences de M. Lissajous, quand un rayon de lumière vient se réfléchir sur deux miroirs portés par des diapasons vibrant dans des plans perpendiculaires et à l'octave l'un de l'autre. Le plan de ces trajectoires est parallèle à l'axe de la verge et perpendiculaire aux deux faces opposées sur lesquelles on observe les nœuds. En admettant, ce qui est naturel, qu'il n'y a aucune différence de phase entre les deux sons, la courbe décrite a la forme d'un 8. De part et d'autre d'un nœud du mouvement transversal la courbe est décrite dans le même sens, seulement la molécule parcourt la branche inférieure avant la branche supérieure; de part et d'autre d'un nœud longitudinal les mouvements sont de sens contraires. Soient en effet m et m' (*fig.* 5) deux molé-

Fig. 5

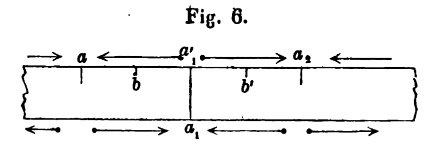
cules situées de part et d'autre du milieu; pour l'une le déplacement longitudinal est dirigé vers x par exemple à l'origine du mouvement, et pour l'autre vers $-x$, quel que soit du reste le mouvement transversal; les molécules décriront donc les mêmes courbes, mais en sens contraires, comme l'indiquent les flèches.

La forme des trajectoires décrites par les molécules superficielles explique le mouvement du sable à la surface de la verge. Quoique le sable se meuve tangentiellement, néanmoins son mouvement ne peut être dû qu'aux vibrations transversales modifiées par l'existence simultanée des vibrations longitudinales. Comme nous l'avons vu précédemment, le mouvement transversal ne peut avoir d'ac-

tion que quand la portion de verge considérée passe de la forme plane à la forme convexe, c'est-à-dire pendant le quart d'une vibration complète; mais même pendant cette période les molécules décrivent des lignes *mn* et *nt* inclinées en sens contraires par rapport aux faces sur lesquelles se trouve placé le sable; il semble naturel d'admettre que l'impulsion sera communiquée au sable au moment où la verge possède sa plus grande vitesse, c'est-à-dire quand la molécule va de *m* en *n*; de *n* en *t* la vitesse est moins considérable, et de plus la trajectoire étant tangente dans une assez grande étendue à la surface de la verge, le sable ne saurait se mouvoir, à cause de son adhérence à cette surface et du frottement qui l'empêche de glisser. Ainsi se trouverait expliqué le mouvement que possède le sable au moment où se produit le son à l'octave grave.

La disposition des nœuds est encore plus facile à expliquer. Le son à l'octave grave, en effet, n'est pas continu; il a pour caractère d'être intermittent, même quand il sort le plus facilement sous forme d'un roulement continu. Au moment où il se produit, le sable est lancé des nœuds où il se trouvait rassemblé vers les nœuds du son à l'octave grave du son longitudinal, en marchant vers les extrémités; pendant les intervalles qui séparent les instants où sort le son à l'octave grave, il est ramené vers les premiers nœuds. Afin d'abréger, désignons par A la disposition des nœuds quand sort le son longitudinal ordinaire, et B celle qui se produit quand on fait rendre à la même verge le son transversal à l'octave grave de ce premier son. Soient a, a_1, a_2, trois nœuds consécutifs de A (*fig.* 6) et b un nœud de B;

Fig. 6.



a et a_2 sont sur la même face, et a_1 sur la face opposée;

le milieu de la verge est supposé placé du côté de a. Quand sort le son longitudinal ordinaire, le sable se sépare en a'_1 pour se porter en sens contraires vers a et a_2; quand sortira le son à l'octave grave, le sable sera lancé de a vers b, nœud de B le plus voisin; si b est situé entre a et a'_1, le sable reviendra vers a quand cessera le son à l'octave grave; s'il est situé entre a'_1 et a_2 en b', il continuera à se mouvoir dans le même sens et se portera sur a_2, d'où il sera de nouveau lancé vers un nouveau nœud de B, quand se reproduira le son à l'octave grave. Ainsi donc, lancé vers les nœuds de l'harmonique à l'octave grave du son longitudinal, le sable ne pourra dépasser ceux qui se trouvent placés en des points de la verge tels, que le mouvement tangentiel soit dirigé vers le milieu quand sort le son longitudinal ordinaire; il y sera constamment agité, porté vers le nœud du son transversal à l'octave grave quand sort ce dernier son, reporté en arrière quand il vient à cesser; comme le son à l'octave grave s'éteint le premier, le sable est définitivement ramené en arrière vers les nœuds qui correspondent au son longitudinal. Si les nœuds de B auxquels le sable tend à se réunir sont situés, au contraire, en des points tels, qu'il soit de nouveau lancé vers l'extrémité quand se reproduit la disposition A, le sable ne s'arrête que quelques instants, tout le temps que dure le son à l'octave grave. Il se trouvera ensuite entraîné vers un nouveau nœud de A plus éloigné du milieu, et il continuera à glisser jusqu'à ce qu'il rencontre un nœud de B situé en un point tel, qu'il puisse ensuite être ramené en arrière, ou bien il s'écoulera par l'extrémité de la verge, s'il se meut bien parallèlement aux arêtes, ou par les côtés s'il se meut un peu obliquement. Comme il n'y a pas de relation simple entre la disposition des nœuds qui correspond au son longitudinal ordinaire et celle qui accompagne le son transversal à l'octave grave de ce dernier son, que ceux de A peuvent être plus ou moins irréguliers, parce que le son

longitudinal est en général assez éloigné de tout harmonique transversal, les nœuds de B seront disposés alternativement sur les deux faces opposées, mais sans aucune loi apparente. Dans le cas cité plus haut, il y a symétrie par rapport au milieu, mais cela n'aura pas toujours lieu. Toutefois on pourra déterminer la relation des nœuds de B et de A, en ayant soin de marquer ceux-ci sur les faces de la verge quand sort le son longitudinal ordinaire. On voit, *Pl. III*, *fig.* 4, *a*, la disposition relative des nœuds du 12e et du 17e harmonique, le premier différant peu de l'octave grave, l'autre de l'unisson du son longitudinal, et *fig.* 4, *b*, la disposition des nœuds de B que nous avons indiquée plus haut. Quand le son à l'octave grave est très-intense, le sable dépasse même les nœuds qui doivent rester marqués.

Pour observer ces faits d'une manière nette, il convient de prendre des verges minces, afin que le mouvement transversal soit énergique; toutefois il faut que l'épaisseur et surtout la largeur soient suffisantes pour que les vibrations ne s'éteignent pas trop vite par suite de la communication du mouvement vibratoire aux molécules de l'air environnant. Les dimensions qui paraissent les plus convenables sont, pour l'épaisseur, de 4 à 6 millimètres, et, pour la largeur, de 20 à 30 millimètres. Avec des verges très-épaisses de 10 à 15 millimètres, les mêmes faits se reconnaissent encore, mais ils sont moins nets.

Comme dans les cas précédents, l'ébranlement transversal est accompagné de phénomènes analogues à ceux qu'on observe par l'ébranlement longitudinal. Si l'on fait rendre à la verge, en effet, l'harmonique transversal à l'octave grave du son longitudinal, le sable se trouve animé d'un mouvement tangentiel à la surface de la verge, mais qui est dirigé ici des extrémités vers le milieu, si, comme nous l'avons supposé, le son transversal est au-dessous de l'octave grave du son longitudinal. Voici, du reste, comment

ce mouvement s'établit à mesure que l'intervalle des deux sons, qui doivent être égaux, diminue.

Quand on ébranle transversalement une verge de dimensions quelconques, le sable se sépare habituellement à chaque ventre pour se porter en sens contraires vers les deux nœuds voisins. Quand il y a un harmonique assez voisin de l'octave grave du son longitudinal, mais au-dessous, et qu'on le fait sortir, le point à partir duquel le sable se sépare pour marcher en sens contraires vers les deux nœuds voisins, se rapproche de l'extrémité de la verge; puis si l'intervalle des deux sons diminue encore, il commence vers les extrémités à se mouvoir, en un seul sens, vers le milieu; il s'arrête en général aux nœuds; quelquefois il les dépasse spontanément, quand on ébranle énergiquement la verge en pressant fortement l'extrémité avec l'archet; mais si, avec un morceau de bois, on lui fait dépasser un nœud quelconque, au lieu d'y revenir, il continue sa marche. Toutefois, vers le milieu de la verge, on voit souvent le sable posséder encore deux mouvements de sens contraires de part et d'autre d'un nœud, à cause de la faiblesse du mouvement longitudinal vers ces points. Les phénomènes sont même dans ce cas plus nets que quand on ébranle longitudinalement, parce que le son est continu et que d'autres modes de vibration ne viennent pas changer la disposition des lignes nodales.

Le mouvement du sable peut évidemment être expliqué de la même manière qu'on l'a fait précédemment. Seulement le sable, par l'ébranlement longitudinal, allant du milieu vers les extrémités, le mouvement vibratoire longitudinal doit commencer par une dilatation, puisque, dans la partie de la trajectoire que nous avons supposé agir sur le sable, le mouvement est dirigé dans le même sens que le déplacement initial, quel que soit du reste le mouvement transversal; par l'ébranlement transversal, au contraire, le mouvement longitudinal commence par une contraction.

L'unisson est encore caractérisé dans ce cas par des phénomènes analogues à ceux qui ont été signalés précédemment. Au moment où il est atteint, par l'ébranlement longitudinal, le sable paraît complétement indécis entre les deux mouvements, tendant tantôt à marcher vers les extrémités, tantôt vers le milieu. Dès qu'il est dépassé, il se meut, au contraire, de l'extrémité vers le milieu, comme précédemment par l'ébranlement transversal. La même indécision, au moment de l'unisson, existe pour l'ébranlement transversal; tantôt le sable se meut rapidement vers le milieu, tantôt c'est le mouvement inverse qui se produit; mais dans ce cas cette indécision ne persiste pas aussi longtemps que dans les deux cas précédents; elle cesse à peu près en même temps pour les deux modes d'ébranlement dès que l'unisson a été dépassé; alors, par l'ébranlement longitudinal, le sable se meut des extrémités vers le milieu, et, par l'ébranlement transversal, du milieu vers les extrémités. Par suite, on doit admettre que le sens du mouvement transversal restant indéterminé, le mouvement longitudinal commence par une contraction quand on ébranle la verge longitudinalement, le son transversal étant au-dessus de l'octave grave du son longitudinal, et, au contraire, par une dilatation quand on l'ébranle transversalement. On peut admettre que, dans le cas de l'unisson du son longitudinal et d'un des harmoniques transversaux, la même inversion s'effectue aussi dans le sens du mouvement longitudinal avec le mode d'ébranlement et le signe de la différence des deux sons. Si la disposition des nœuds reste alors plus longtemps indécise par l'ébranlement transversal que dans ce dernier cas, cela tient évidemment à ce que dans celui-ci le mouvement du sable ne dépend que du mouvement longitudinal, et qu'il est complétement indépendant du sens relatif du mouvement transversal.

De l'inversion qui s'est produite dans le mouvement tangentiel du sable, il résulte que la disposition générale

des nœuds qui accompagne la production du son à l'octave grave est renversée, comme on le voit *Pl. III*, *fig.* 4, *b* et *c*.

On a en effet avec la verge citée plus haut :

L = 1126. — Avant l'unisson.

1re face.	— 2 — — 5 . 6 . 7 . 8 . 9 — — 12 —
2e face.	1 — 3 . 4 — — 7 — — 10 . 11 — 13.

L = 1115. — Après l'unisson.

1re face.	1 — 3 . 4 — — 7 — — 10 . 11 — 13
2e face.	— 2 — — 5 . 6 . 7 . 8 . 9 — — 12 —.

L'inversion s'est effectuée pour la longueur 1117. Comme dans les deux cas précédents on peut donc connaître à moins de 1 ou 2 millimètres la longueur qui donne l'accord, sans emprunter le secours de l'oreille, qui, du reste, ne donnerait pas la même précision, à cause de la limite au delà de laquelle il est impossible de déterminer l'intervalle de deux sons très-peu différents.

Si l'on continue à diminuer la longueur de la verge, l'accord cesse d'exister ; le son à l'octave grave se produit plus difficilement par l'ébranlement longitudinal ; les battements cessent plus vite et le son finit par se produire une seule fois pendant un temps très-court ; il reprend en même temps son timbre rauque particulier.

Par l'ébranlement transversal, les phénomènes suivent également la marche inverse de celle qui a été indiquée précédemment quand on se rapprochait de l'unisson.

La composition des deux mouvements vibratoires perpendiculaires qui existent explique donc d'une manière satisfaisante quelques-uns des faits qu'on observe dans la production du son à l'octave grave ; il en est d'autres au contraire dont l'explication nous échappe. Ainsi on ne peut se rendre compte de la raison pour laquelle le son à l'octave grave, au lieu d'être continu, sort sous forme de battements séparés dont le nombre dépend de l'énergie de

l'ébranlement longitudinal et de l'intervalle plus ou moins considérable qui existe entre deux sons que la théorie suppose à l'unisson. On comprend jusqu'à un certain point qu'il faille ébranler fortement la verge pour produire le son à l'octave grave; le même fait se présente du reste dans le cas général, quand il y a coïncidence du mouvement longitudinal et d'un mouvement transversal synchrone; en ébranlant la verge faiblement, le sable reste immobile; pour que le mouvement transversal prenne naissance et que les nœuds se dessinent, il faut un ébranlement énergique. Le fait de la discontinuité du son à l'octave grave reste encore inexpliqué.

La théorie proposée par M. Wertheim rend-elle compte d'une manière plus satisfaisante de tous les faits? L'onde transversale dont M. Wertheim suppose l'existence, ne peut expliquer la production du mouvement transversal qui accompagne le mouvement longitudinal, puisque ce mouvement transversal est dû à des flexions de la verge, et non à des glissements des diverses tranches les unes devant les autres. Cette onde, si elle se produit, ne pourrait avoir d'autre effet que de déterminer la production du mouvement transversal. De plus, en adoptant uniquement cette théorie, on ne comprendrait que difficilement pourquoi le son à l'octave grave ne se produit pas toujours, mais seulement quand il existe un son transversal à l'octave grave du son longitudinal.

Il est encore d'autres faits que je dois signaler et dont je n'ai pas non plus pu rendre compte. On obtient avec quelques verges, et pour une certaine longueur, en les ébranlant longitudinalement, un son encore plus grave que l'octave grave du son longitudinal; il ne dure qu'un instant très-court et ne se produit que par un ébranlement énergique; il a toujours présenté le timbre rauque particulier du son à l'octave grave, quand le son transversal est sensiblement plus haut ou plus bas que l'octave grave du son

longitudinal; à cause de sa faible durée il est difficile d'en prendre l'unisson, d'autant plus qu'il n'existe jamais seul; en outre, je n'ai pas trouvé de relation constante entre ce dernier son et le son longitudinal, ni d'harmonique transversal qui fût sensiblement à la même hauteur. Une très-faible diminution de longueur l'a toujours fait disparaître totalement. Le plus souvent il se produit avec les verges qui donnent déjà le son à l'octave grave du son longitudinal. Ainsi on l'a obtenu avec la verge citée plus haut, et pour les longueurs suivantes voici ce que l'on a observé.

(Largeur $= 24^{mm},90$, Épaisseur $= 3^{mm},96$).

Longueur $= 1118$.

1°. Un ébranlement léger produit le son longitudinal fondamental.

2°. Un ébranlement plus énergique donne le son à l'octave grave.

3°. Un ébranlement encore plus énergique produit un son plus grave, ayant le caractère du son rauque, et le sable est lancé en même temps à la surface de la verge des extrémités vers le milieu.

Longueur $= 1116$.

Le deuxième son grave sort plus difficilement.

Longueur $= 1115$.

Il a disparu complétement, et pour une longueur de 1121, il ne se produisait pas encore. J'ai entendu une seule fois un son analogue, sans que le son à l'octave grave existât; il s'est produit plus souvent, quand ce dernier son existait.

D'après Savart, le son à l'octave grave pourrait encore se produire quand la verge fait encore son deuxième harmonique longitudinal, et alors il serait à l'unisson du son

fondamental longitudinal; je n'ai pu le produire dans cette circonstance, non plus que dans le cas du troisième harmonique.

IV.

Il est encore un autre mode de vibrations qui peut exister en même temps que les vibrations longitudinales, quand les verges ont des dimensions convenables : ce sont les vibrations tournantes. Dans ce mode de vibrations les molécules décrivent de petits arcs de cercle qu'on peut, à cause de leur faible étendue, confondre avec des lignes droites. Pour produire ce mode de vibrations dans une verge prismatique, il suffit de la placer sur des chevalets de liége comme pour étudier les vibrations transversales, et de l'ébranler en passant l'archet tangentiellement sur les faces latérales ou obliquement sur une des arêtes; on peut aussi l'ébranler par l'extrémité en ne passant l'archet que sur une partie de la section. On observe sur les quatre faces de la verge la même disposition nodale. Sur chaque face, il se produit au milieu une ligne longitudinale, et en outre une série de nœuds transversaux équidistants plus ou moins nombreux, suivant le rang de l'harmonique que l'on fait sortir.

Pour le son fondamental, il n'existe qu'un nœud transversal au milieu; pour le deuxième, il existe deux nœuds aux quarts à partir des extrémités, et en général ces nœuds occupent la même position que les nœuds des tuyaux sonores ouverts aux deux extrémités; la marche des harmoniques est également la même : Chladni avait déjà étudié avec beaucoup de soin ce mode de vibrations.

Pour comprendre la formation de ces lignes nodales, il faut remarquer que près des arêtes de la verge les molécules décrivent des trajectoires fort obliques par rapport aux faces latérales, puisque ces dernières sont perpendiculaires à la plus courte distance de ces molécules à l'axe;

près du milieu au contraire les molécules se meuvent tangentiellement. Le sable répandu sur une quelconque des faces sera donc lancé des bords vers le milieu, à cause de l'obliquité des lignes que décrivent les molécules, comme cela a déjà été expliqué; au milieu même, le mouvement tangentiel n'aura aucune action sur lui. Quant aux nœuds transversaux, ils ne sont produits que par le changement de sens dans le mouvement de rotation; ils sont extrêmement fins, et si l'on n'a pas le soin de répandre uniformément le sable à la surface de la verge, ils ne se dessinent pas, car le sable ne fait qu'y rester en place sans s'y transporter.

Dans les verges cylindriques ou carrées, jamais il ne pourra y avoir unisson entre un harmonique longitudinal et un harmonique des vibrations tournantes; car le rapport qui existe entre le nombre des vibrations longitudinales et des vibrations tournantes pour les sons fondamentaux est constant et indépendant des dimensions transversales, ainsi que de la longueur; de plus ce rapport est incommensurable.

D'après les nouvelles recherches faites à ce sujet par M. Wertheim (1), n désignant le nombre des vibrations longitudinales, et n' celui des vibrations tournantes, on a

$$\frac{n'}{n} = \sqrt{\frac{8}{3}} = 1,6331.$$

Pour les verges rectangulaires, au contraire, on a pour le même rapport :

$$\frac{n}{n'} = \sqrt{\frac{2}{3}} \times \frac{a^2 + b^2}{ab},$$

a et b étant les dimensions transversales de la verge; si on tient compte du coefficient de correction c, qu'il faut intro-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, tome L, page 201.

duire à cause du désaccord qui existe entre la théorie et l'expérience, pour les vibrations tournantes, on aura

$$\frac{n}{n'} = \sqrt{\frac{2}{3c}} \times \frac{a^2 + b^2}{ab} = m;$$

a, b, c, pourront avoir des valeurs telles, qu'un harmonique longitudinal soit à l'unisson d'un des harmoniques des vibrations tournantes. Soient en effet N et N' les nombres de vibrations correspondant à ces deux sons, on aura

$$N = pn, \quad N' = qn',$$

p et q étant deux nombres entiers, d'où

$$\frac{N}{N'} = \frac{p}{q} \times \frac{n}{n'} = \frac{p}{q} \sqrt{\frac{2}{3c}} \times \frac{a^2 + b^2}{ab}.$$

Les différentes quantités qui entrent dans cette expression pourront avoir des valeurs telles, que le rapport $\frac{N}{N'}$ soit égal à l'unité ou en diffère très-peu; cet accord devra de plus persister sensiblement pour toutes les longueurs, le coefficient c variant peu avec la longueur. Toutefois ce cas devra se présenter très-rarement. Il est en effet à peu près impossible de tirer à la filière des verges dont les dimensions transversales soient exactement dans un rapport donné; de plus la valeur variable du coefficient c, qui dépend à la fois de la longueur et des dimensions transversales, ajoute encore à l'indécision dans laquelle on se trouve sur le choix des dimensions transversales qu'il faut donner aux verges, pour obtenir cet accord d'une manière satisfaisante.

Parmi les verges que j'ai eu occasion d'examiner, j'en ai trouvé une dans laquelle le deuxième harmonique longitudinal était sensiblement à l'unisson d'un harmonique appartenant aux vibrations tournantes; c'est la verge employée pour faire les expériences citées dans les deux derniers

paragraphes. (Largeur = $24^{mm},8$, épaisseur = $3^{mm},96$, longueur = 1012 millimètres.) La longueur de la corde du sonomètre, L, à l'unisson du son longitudinal = 106 millimètres; la longueur de la corde, L′, à l'unisson du son fondamental des vibrations tournantes = 594 millimètres. Donc

$$\frac{n}{n'} = \frac{L'}{L} = \frac{594}{106} = 5{,}604.$$

Si on prend les nombres de vibrations correspondant au deuxième harmonique longitudinal, N, et au onzième harmonique des vibrations tournantes, N′, on trouve

$$\frac{N}{N'} = \frac{54}{53},$$

nombre peu différent de l'unité, quoique le son longitudinal soit encore un peu plus élevé. En appliquant ici la formule donnée par M. Wertheim, on a

$$a = 3^{mm},96, \quad b = 24^{mm},90,$$

et par suite

$$5{,}604 = \sqrt{\frac{2}{3c}} \times \frac{a^2 + b^2}{ab} = \frac{5{,}360}{\sqrt{c}},$$

d'où

$$c = 0{,}9171.$$

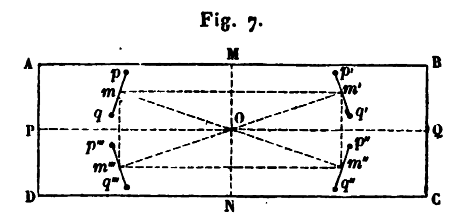
Pour une verge qui avait à peu près les mêmes dimensions transversales que celle-ci, M. Wertheim avait trouvé $c = 0{,}926$.

De la coexistence des vibrations tournantes et des vibrations longitudinales résultera une disposition alterne des nœuds analogue à celle que nous avons indiquée précédemment.

Commençons par préciser les mouvements élémentaires des molécules situées dans le voisinage des faces latérales de la verge. Soient ABCD (*fig.* 7) une section de la verge perpendiculaire aux arêtes; M, N, P, Q, les intersections

des nœuds longitudinaux par le plan de la figure. Soient m, m', m'', m''', quatre molécules situées symétriquement par rapport aux lignes PQ, MN; chacune d'elles décrit,

Fig. 7.

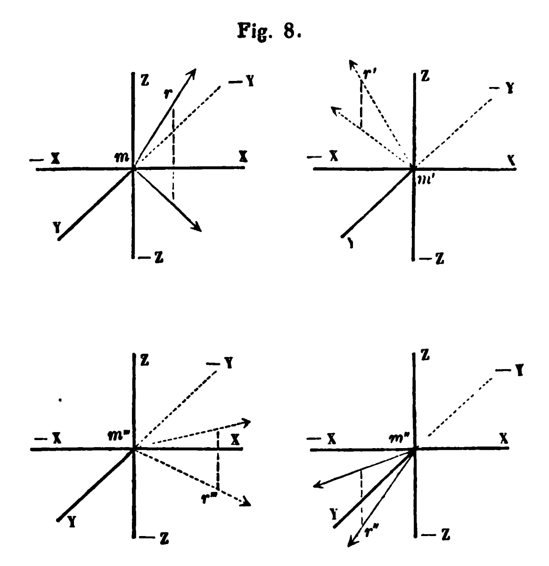


dans son mouvement vibratoire, une ligne perpendiculaire à l'une des diagonales du rectangle $mm'm''m'''$. Pendant la première période d'une vibration tournante les molécules décrivent les lignes mp, $m'q'$, $m''q''$, $m'''p'''$, et pendant la deuxième les lignes mq, $m'p'$, $m''p''$, $m'''q'''$; nous aurons à composer ces déplacements avec ceux que donne au même instant le mouvement longitudinal. Il est évident que pour chaque molécule, pour m par exemple, la résultante sera située dans le plan perpendiculaire à la ligne mo, qui est la plus courte distance à l'axe, mais inclinée par rapport au plan de la figure dans un sens différent suivant la position de la molécule considérée. Pour déterminer la direction de cette résultante, supposons qu'on ait mené par chacune des molécules trois axes parallèles aux arêtes de la verge, et que chaque déplacement, pq, $p'q'$,..., soit décomposé suivant les deux axes situés dans son plan (*fig.* 8); nous admettons que pour m le déplacement longitudinal est dirigé suivant mY, quand cette molécule décrit mp. Les trois plans coordonnés divisent l'espace en huit angles trièdres qu'on pourra désigner à l'aide des axes qui leur servent d'arêtes; il sera alors facile d'indiquer la direction des résultantes pour les diverses molécules m, m', m'', m''', par les angles trièdres dans lesquels elles sont situées. On a ainsi :

	1re période.			2e période.		
m	X,	Y,	Z	— X,	— Y,	— Z
m'	X,	Y,	— Z	— X,	— Y,	Z
m''	— X,	Y,	— Z	X,	— Y,	Z
m'''	— X,	Y,	Z	X,	— Y,	— Z

Les molécules superficielles ne transmettront leur mouvement au sable, que pendant qu'elles se meuvent vers l'extérieur. Nous avons représenté, *fig.* 8, la partie efficace

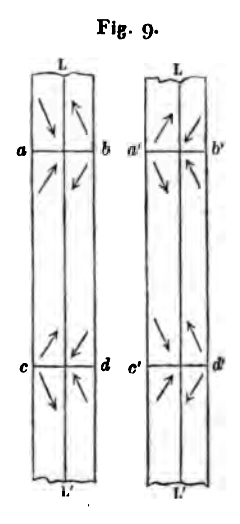
Fig. 8.



de la trajectoire par rapport aux faces AB et CD. Pour connaître la direction que prendra par suite le sable, il suffit de tracer la projection de cette ligne sur la face correspondante de la verge. On reconnaît ainsi, comme on le voit (*fig.* 9), que la moitié seulement de chaque nœud transversal sera marquée alternativement d'un côté et de l'autre du nœud médian, la disposition sera inverse sur la face opposée. En résumé, les nœuds sont disposés de la même manière que si les deux moitiés de la verge séparées

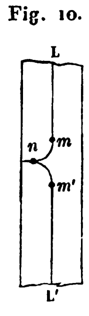
par la ligne nodale médiane vibraient transversalement et en sens contraires.

Fig. 9.



On voit le sable glisser le long de la ligne médiane en sens contraires de chaque côté, formant ainsi deux courants séparés l'un de l'autre par un petit espace au milieu où le sable ne peut recevoir aucun mouvement. Par la même raison, les nœuds transversaux ne se continuent pas complétement jusqu'au nœud longitudinal LL' (*fig.* 10); ils se raccordent

Fig. 10.



par de petites lignes courbes *nm*, *nm'*, comme on le voit à

l'intersection des diverses lignes nodales sur les plaques. Cela tient à ce que dans le voisinage du nœud longitudinal, le déplacement des molécules dû aux vibrations tournantes est plus faible que près des bords, et devient tangentiel au lieu d'être oblique; le sable ne reçoit plus alors une impulsion assez forte pour se déplacer; et dans l'angle formé par les deux nœuds rectangulaires il s'accumule de manière à former une petite courbe normale à la direction de son mouvement.

Avec la verge employée les nœuds ne sont pas excessivement nets; cela tient à ce que les deux sons qui devraient être à l'unisson, diffèrent notablement, et encore, pour observer cette disposition de nœuds, faut-il que le son longitudinal soit assez écarté de tout autre son que la verge pourrait rendre transversalement, car alors il s'établirait un autre mode de vibrations, et celui-ci disparaîtrait complétement; c'est ce qui a lieu quand le deuxième harmonique longitudinal était à l'unisson du son transversal correspondant à 26 nœuds, et le son fondamental à l'octave aigu du son transversal correspondant à 13 nœuds.

Enfin ce qui montre la liaison de ces faits avec les précédents, c'est qu'en ébranlant la même verge avec l'archet de manière à lui faire rendre le onzième harmonique des vibrations tournantes, qui est, comme on l'a vu, sensiblement à l'unisson du deuxième harmonique longitudinal, on obtient également des nœuds alternes, comme par l'ébranlement longitudinal, mais inversement disposés; les nœuds sont même plus nets dans ce cas. La *fig.* 5, *a*, *Pl. III,* donne la disposition des nœuds sur une des faces, due aux vibrations tournantes seules; la *fig.* 5, *b*, donne celle qui est due à l'ébranlement longitudinal, et la *fig.* 5, *c*, celle que produit l'ébranlement latéral de la verge à l'aide de l'archet.

Sur les faces étroites devraient se reproduire les mêmes lignes nodales que sur les deux autres; l'étude du mouvement du sable y est presque impossible à cause de leur peu

de largeur, le moindre ébranlement irrégulier transmis à la verge le faisant tomber.

J'ai eu souvent occasion d'observer la coïncidence des vibrations tournantes et des vibrations transversales ordinaires; les nœuds du mouvement transversal deviennent alors obliques et finissent par se changer en courbes continues qui parcourent la verge dans toute sa longueur. Je me propose d'étudier ce phénomène avec plus de détails dans un nouveau travail.

V.

Les faits exposés précédemment ont tous été observés en employant des verges dont les dimensions étaient telles, qu'il y avait presque identité entre le son longitudinal et les divers sons que peuvent rendre les verges par d'autres modes de vibrations. Nous avons ainsi reconnu qu'en faisant rendre à une verge le son longitudinal fondamental, trois cas principaux peuvent se présenter, suivant que ce son se trouve rapproché :

1°. D'un harmonique transversal;

2°. De l'octave aigu d'un harmonique transversal;

3°. D'un harmonique des vibrations tournantes.

Qu'arrive-t-il quand le son longitudinal est assez éloigné de ces différents sons? Ce cas devra se présenter le plus fréquemment, quand on prendra une verge avec des dimensions quelconques. Les phénomènes sont alors moins nets et plus complexes.

Une des causes qui contribue le plus à rendre les nœuds irréguliers, c'est l'existence de vibrations dans le sens de la largeur. Dans les verges prismatiques employées pour étudier les phénomènes signalés plus haut, la largeur était en général assez considérable relativement à l'épaisseur pour que les vibrations dans cette dimension n'eussent pas d'effet sensible. On peut sur les faces étroites observer exactement les mêmes faits que sur les faces larges; seulement les vi-

brations transversales dans ce sens étant nécessairement très-faibles, les lignes nodales sont moins nettes, et en outre, à cause de l'intervalle assez grand qui existe entre les différents harmoniques, il y aura rarement unisson du son longitudinal et d'un harmonique transversal correspondant à cette dimension. Au contraire, avec les verges dont les deux dimensions transversales sont peu différentes, les lignes nodales qui se forment sur les faces les plus larges sont moins nettes, à cause de l'existence simultanée de vibrations relativement assez intenses dans le sens perpendiculaire.

La première question qui se présente dans ce cas est la suivante : Pourrait-on, en diminuant successivement et d'une manière continue la longueur d'une verge, observer le passage de la disposition des nœuds qui accompagne l'unisson du son longitudinal et d'un harmonique transversal de rang impair à celle que donne l'unisson du même son avec l'harmonique précédent de rang pair? Les nombreuses observations que j'ai faites à ce sujet m'ont fait voir qu'il n'y avait dans ce passage d'une disposition à l'autre aucune loi générale.

Supposons que l'on parte de l'unisson du son longitudinal et d'un harmonique transversal correspondant à un nombre impair de nœuds; la disposition des nœuds par l'ébranlement longitudinal est celle de la *fig.* 2, *b*, *Pl. III.* Si on raccourcit la verge, quand les deux sons présentent à l'oreille une différence appréciable, que l'alternance des nœuds a cessé par l'ébranlement transversal, on voit les nœuds s'élargir et devenir moins nets; les longueurs qui séparent deux nœuds consécutifs s'écartent notablement des distances des nœuds du son transversal précédemment à l'unisson du son longitudinal. On reconnaît que le mouvement transversal concomitant devient moins énergique; en effet, tandis que précédemment le sable se portait rapidement vers les nœuds, malgré l'inclinaison de la verge, dans ce cas les nœuds se déplacent quand la verge s'incline, ce

qui prouve que l'action de la pesanteur sur les grains de sable devient une force comparable aux impulsions qu'il reçoit des molécules de la verge, ce qui n'avait pas lieu précédemment. Quel que soit le déplacement des nœuds, il reste toujours sur une des faces un nœud au milieu ; le nœud qui y était sur l'autre face se déplace d'un côté ou de l'autre. Mais les nœuds qui présentent en général le plus d'irrégularité, ce sont les nœuds extrêmes ; souvent le dernier nœud s'allonge de manière à devenir parallèle à l'axe de la verge, et le sable s'écoule d'une manière continue par l'extrémité la plus voisine. Souvent encore dans une des moitiés et sur les deux faces opposées les nœuds sont assez irréguliers, et il en manque un certain nombre ; sur l'autre moitié ils sont distribués plus régulièrement. Quelquefois deux nœuds consécutifs disparaissent vers une extrémité, puis, en raccourcissant davantage, on voit un nœud se diviser en deux très-rapprochés sur une des faces ; sur l'autre il en naît un entre les deux premiers, qui ensuite se séparent de plus en plus.

Si l'on part au contraire de l'accord du son longitudinal et d'un harmonique transversal correspondant à un nombre pair de nœuds, il reste toujours sur une des faces un nœud au milieu ; mais, au lieu d'être équidistant des deux nœuds voisins, il se trouve plus rapproché de l'un que de l'autre. Sur l'autre face, les deux nœuds consécutifs équidistants du milieu se déplacent et l'un d'eux se trouve aussi plus rapproché de ce point que l'autre.

En résumé, quand l'unisson n'existe pas entre le son longitudinal et un son transversal, il y a sur une face un nœud au milieu et sur l'autre deux nœuds qui en sont assez rapprochés, quoique inégalement. Les nœuds sont toujours alternes et par suite peuvent toujours être considérés comme provenant de la coïncidence d'un mouvement longitudinal et d'un certain mouvement transversal ; mais si on compare la position des nœuds formés par l'ébranlement longitudi-

nal à celle des nœuds du son transversal le plus rapproché du son longitudinal, on reconnaît que souvent les premiers tombent au milieu des espaces qui séparent les seconds. Toutefois deux dispositions générales peuvent exister : les deux nœuds extrêmes peuvent être sur une même face ou sur les deux faces opposées ; la première disposition se produit en général quand le son transversal le plus rapproché est accompagné d'un nombre pair de nœuds, la seconde quand le nombre de nœuds est impair. Il y a quelquefois passage brusque d'une disposition à l'autre pour une faible diminution de longueur.

Avec les verges de verre et même les verges métalliques, dont l'épaisseur est assez considérable, quelquefois il ne se produit aucun nœud quand on les ébranle longitudinalement, mais en même temps le son rendu est très-faible ; si on donne à la verge une longueur telle, qu'un son transversal soit assez rapproché du son longitudinal, le son sort plus facilement, et les nœuds se dessinent. Du reste, comme nous l'avons déjà fait remarquer, en ébranlant très-légèrement une verge longitudinalement, le son sort faiblement il est vrai, mais le sable reste immobile ; il ne se met en mouvement que si on ébranle la verge avec plus d'énergie.

Nous n'avons pas encore indiqué l'influence des vibrations transversales qui existent dans le sens de la largeur. Ces vibrations, le plus souvent sans effet quand les vibrations transversales sont très-intenses dans le sens de l'épaisseur, cessent d'être négligeables quand celles-ci s'affaiblissent par suite de la distance qui existe entre le son longitudinal et l'harmonique transversal. Le mouvement de chaque molécule résulte alors de la composition de trois mouvements élémentaires perpendiculaires ; la résultante, comme dans le cas des vibrations tournantes, est située dans un plan oblique par rapport aux faces latérales. Le sable se meut obliquement à la surface de la verge, les nœuds deviennent fort obliques et parallèles aux mouvements des grains de sable.

Si le son longitudinal est très-rapproché d'un son transversal dans le sens de la largeur, sur les faces les plus larges les nœuds deviennent excessivement irréguliers et mal limités; le sable forme des amas confus, se meut suivant des lignes courbes à la surface de la verge pour s'échapper par les arêtes latérales. Même dans ce cas, en remarquant quelle est la position relative des nœuds sur les quatre faces, on peut déterminer le sens de l'inclinaison des nœuds par rapport aux arêtes latérales, sans que cependant ces prévisions théoriques soient toujours satisfaites.

Enfin, à ces derniers modes de vibrations peuvent encore venir s'ajouter des vibrations tournantes qui changent les nœuds transversaux, soit en lignes obliques, soit en courbes plus ou moins régulières et alternes analogues à celles qu'a indiquées Savart dans son Mémoire sur les vibrations longitudinales des verges.

Du reste, même sans être obligé de tenir compte de l'existence simultanée de ces divers modes de vibrations, on conçoit facilement que certains plans nodaux puissent devenir obliques par rapport à l'axe, à cause de l'hétérogénéité constante des corps solides.

Conclusions.

Nous voyons d'abord, comme Savart l'avait déjà fait remarquer, qu'une verge peut vibrer longitudinalement sans qu'il se produise d'autre mouvement simultané, quand elle présente une assez grande rigidité et que l'ébranlement est peu énergique. Mais c'est là pour ainsi dire le cas exceptionnel. Presque jamais les vibrations longitudinales n'existent seules. Suivant la théorie, elles doivent être accompagnées de vibrations transversales isochrones, provenant de la dilatation et de la contraction des sections de la verge, par suite des variations de longueur. Mais ces vibrations restent toujours infiniment petites par rapport au déplace-

ment longitudinal, et sont par suite complétement négligeables.

Si l'ébranlement longitudinal est assez énergique, les molécules, au lieu de se mouvoir parallèlement à l'axe, ont un mouvement plus complexe; il se produit en général des inflexions de part et d'autre de l'axe, analogues à celles que donnerait un ébranlement transversal. Peut-être, comme l'avait pensé Savart, ces inflexions sont-elles dues à la compression qui se produit, quand la verge se raccourcit. Peut-être aussi, pour un ébranlement aussi énergique, les vibrations transversales qui accompagnent nécessairement le mouvement longitudinal deviennent-elles assez intenses pour produire des inflexions dans diverses portions de la verge, à cause de son hétérogénéité. En admettant que le mouvement longitudinal n'est accompagné de flexions et de mouvements transversaux que dans une seule direction, le sable devra s'accumuler en tous les points où s'opèrent des changements dans le sens de la flexion et former ainsi des nœuds distribués alternativement sur les deux faces opposées avec plus ou moins de régularité, ces nœuds pouvant même être obliques par rapport aux arêtes latérales. Comme les vibrations longitudinales peuvent être accompagnées de vibrations transversales dans les deux sens perpendiculaires et de vibrations tournantes, on voit qu'en général les mouvements des molécules seront très-complexes, et les nœuds présenteront une grande irrégularité dans leur forme et leur position.

Si le son longitudinal est dans certains cas assez voisin d'un autre son que la verge peut rendre par un autre mode de vibration, l'ébranlement longitudinal le produira en même temps; les autres mouvements moléculaires auront alors un effet moins considérable et les nœuds deviendront plus nets.

J'ai vu quelquefois cette communication de mouvement vibratoire se produire dans des circonstances assez singuliè-

res. Dans les verges dont les deux dimensions transversales ne diffèrent pas notablement, il arrive souvent qu'un harmonique transversal dans le sens de l'épaisseur est assez rapproché d'un autre harmonique dû à des vibrations transversales dans le sens perpendiculaire. Alors si on ébranle la verge transversalement avec l'archet dans un sens ou dans l'autre, on voit le sable prendre à la surface de la verge un mouvement latéral, et par suite perpendiculaire au sens de l'ébranlement. On pourra déterminer le mouvement du sable en chaque point de la verge en composant les déplacements perpendiculaires comme on l'a fait pour les vibrations longitudinales et transversales. On reconnaît ainsi que sur chaque face, de part et d'autre d'un nœud, le mouvement de glissement change de sens ; par suite le sable semble prendre un mouvement de rotation autour des nœuds, quoique en réalité il s'échappe par les faces latérales. De plus, quand l'ébranlement est faible, que le sable n'est pas encore bien réuni aux nœuds, on voit les nœuds des faces perpendiculaires représentés par des bandes obliques qui disparaissent ensuite. La *fig.* 6, *Pl. III*, représente cette disposition, qui a été obtenue avec une verge d'acier ayant les dimensions suivantes : largeur, 10 millimètres, épaisseur, $4^{mm},6$, longueur, 1 mètre. Cette dernière dimension est du reste indifférente. Le douzième harmonique transversal dans le sens de l'épaisseur est presque identique au huitième dans le sens de la largeur. En effet, N et N′ étant les nombres de vibrations correspondant à ces deux sons, on aura

$$\frac{N}{N'} = \frac{(2 \times 9 - 1)^2}{(2 \times 13 - 1)^2} \times \frac{100}{46} = 1,005.$$

Le treizième harmonique dans un sens, et le onzième dans l'autre, sont aussi sensiblement à l'unisson.

Tous ces faits démontrent donc d'une manière évidente le principe suivant : *Si, dans un corps solide, deux modes différents de vibrations peuvent produire le même son, ils*

devront exister simultanément, quel que soit du reste le mode d'ébranlement employé.

En résumé, les dispositions de nœuds que produit l'ébranlement longitudinal rentrent dans les divers cas suivants :

1°. Si le son longitudinal est éloigné de tout son que peut rendre la verge par un autre mode de vibrations, les lignes nodales, toujours disposées alternativement sur les deux faces opposées, sont irrégulières, quelquefois sinueuses ou obliques, par rapport aux arêtes latérales de la verge. Dans ce cas le mouvement de chaque molécule est donné par la composition du mouvement longitudinal avec des mouvements transversaux dans les deux sens perpendiculaires et même quelquefois avec des vibrations tournantes.

2°. Si le son longitudinal est assez voisin d'un son transversal, les nœuds se rapprochent de ceux que le mouvement transversal produirait seul. L'ébranlement transversal donne lui-même naissance à un mouvement longitudinal, et par suite les nœuds deviennent également alternes, comme par l'ébranlement longitudinal; seulement les deux modes d'ébranlement donnent des dispositions inverses. Quand les deux sons diffèrent à peine, l'ébranlement de la verge devient beaucoup plus difficile; l'ébranlement transversal donne tantôt la même disposition que l'ébranlement longitudinal, tantôt l'inverse. Quand l'unisson est atteint et ensuite dépassé, la disposition des nœuds se renverse par l'ébranlement longitudinal, reste encore indécise par l'ébranlement transversal, et enfin change à son tour pour devenir inverse de ce qu'elle était d'abord. Nous n'avons pu observer ces faits qu'en prenant des verges dans lesquelles le son transversal était d'abord au-dessous du son longitudinal, s'en rapprochait et le dépassait, à mesure qu'on diminuait la longueur de la verge; la marche inverse est impossible à réaliser; mais il est évident que tout se passerait dans ce cas comme dans le précédent. Relativement aux mouvements moléculaires, en admettant que le

mouvement transversal reste le même, le sens du mouvement longitudinal change suivant le mode d'ébranlement et suivant le signe de la différence du son longitudinal et du son transversal. Il semble probable cependant que dans le voisinage de l'unisson, le sens du mouvement longitudinal restant le même, le mouvement transversal peut changer quand on ébranle la verge transversalement.

3°. Si le son longitudinal est à l'octave aigu d'un son transversal, les molécules ont un mouvement plus complexe; leur mouvement résulte de la composition de deux mouvements vibratoires perpendiculaires dont les périodes sont dans le rapport de 1 à 2; elles décrivent par suite dans l'espace des trajectoires curvilignes qui ont la forme d'un 8; mais ce mouvement est intermittent, la verge ne faisant entendre le son à l'octave grave que par intervalles et sous forme de battements dont le nombre dépend du rapprochement des deux sons et de l'intensité de l'ébranlement. L'ébranlement transversal produit également un mouvement longitudinal; on voit d'après le mouvement du sable que le mouvement longitudinal change de sens avec le mode d'ébranlement; la même modification se produit quand la différence entre les deux sons change de signe.

4°. Si le son longitudinal est voisin d'un son dû à des vibrations tournantes, la coexistence des mouvements vibratoires se produit encore par les deux modes d'ébranlement, et on obtient des nœuds alternes, disposés inversement suivant le mode d'ébranlement.

5°. Les mêmes phénomènes peuvent être observés quand la verge rend un harmonique longitudinal plus élevé, sauf la production du son à l'octave grave que je n'ai pu obtenir dans ce cas.

Note relative aux harmoniques transversaux des verges.

Dans cette Note, nous nous occuperons de la compa-

raison des longueurs pour lesquelles il y a unisson entre le son longitudinal et les divers sons transversaux dont il a été parlé, avec celles qu'on déduit de la théorie mathématique des vibrations des verges.

Le nombre des vibrations longitudinales rendues par une verge est donné par la formule

$$N = \frac{1}{2L}\sqrt{\frac{k}{\delta}}, \tag{1}$$

k étant le coefficient d'élasticité du corps, δ sa densité et L la longueur de la verge.

Le nombre des vibrations correspondant à un harmonique transversal quelconque est

$$N_1 = \frac{\varepsilon^2 \pi e}{4\sqrt{3}L^2}\sqrt{\frac{k}{\delta}}, \tag{2}$$

e étant l'épaisseur, et ε un coefficient dont la valeur dépend du rang de l'harmonique considéré. On a suivant le nombre de nœuds :

2 nœuds, $\varepsilon = 1,50562$ (1),
3 nœuds, $\varepsilon = 2,49975$,
4 nœuds, $\varepsilon = 3,50001$,
. . . .
n nœuds, $\varepsilon = \frac{2n-1}{2}$.

Si on veut calculer la longueur que doit avoir une verge d'une épaisseur déterminée pour qu'il y ait unisson entre le son longitudinal et un son transversal correspondant à un nombre déterminé de nœuds, on aura, en égalant les valeurs de N et N_1, tirées des équations 1 et 2,

$$\frac{1}{2L}\sqrt{\frac{k}{\delta}} = \frac{(2n-1)^2 \pi e}{16\sqrt{3}L^2}\sqrt{\frac{k}{\delta}},$$

(1) SEEBECK, *Vibrations transversales des verges. — Mémoires de la Société royale de Saxe*; 1848.

d'où

$$(3)\qquad \frac{e}{L}=\frac{8\sqrt{3}}{\pi}\times\frac{1}{(2n-1)^2}=\frac{4,41065}{(2n-1)^2}.$$

Pour l'unisson d'un harmonique transversal et du deuxième harmonique longitudinal, on aura

$$(4)\qquad \frac{e}{l}=\frac{2\times 4,41065}{(2n-1)^2},$$

et pour l'unisson du son longitudinal et de l'octave aigu d'un son transversal, on aura

$$(5)\qquad \frac{e}{l}=\frac{4,41065}{2(2n-1)^2}.$$

Des formules (3), (4), (5), on pourra déduire les longueurs qui conviennent à l'observation des phénomènes que nous avons indiqués précédemment, et les comparer aux longueurs observées, en prenant des verges de diverses épaisseurs. J'ai réuni dans le tableau suivant diverses observations que j'ai faites à ce sujet (1).

---

(1) Le signe 2 h. indique que c'est le deuxième harmonique longitudinal qui est à l'unisson de l'harmonique transversal, et le signe o. g qu'au contraire il y a unisson entre un son transversal et l'octave grave du son longitudinal.

ÉPAISSEUR.	NOMBRE de nœuds de l'harmonique transversal.	LONGUEURS calculées.	LONGUEURS observées.	DIFFÉRENCES.
6mm,14	15n	1171	1153	18
	14	1015	996	19
	13	870	854	16
	12	736	722	14
4mm,06	18	1128	1118	10
	13 o.g.	1150	1141	9
3mm,96	26 2 h.	1168	1156	12
	25 2 h.	1078	1067	11
	18	1100	1092	8
	13 o.g.	1122	1116	6
3mm,26	20	1124	1114	10

On voit, d'après ce tableau, qu'à part quelques irrégularités inévitables dans ces mesures :

1°. Pour une même verge les différences sont d'autant plus petites, que l'harmonique transversal est moins élevé ;

2°. Pour un même harmonique la différence augmente avec l'épaisseur de la verge.

Ces différences ne peuvent être déterminées avec une très-grande exactitude par la méthode qui vient d'être indiquée, à cause des erreurs qui sont inhérentes à la mesure des épaisseurs.

L'épaisseur, en effet, varie légèrement d'un point à un autre de la verge, et les différences s'élèvent environ à 1 ou 2 centièmes de millimètre. Dans la formule qui sert à calculer la longueur théorique, l'épaisseur étant multipliée par un nombre très-élevé, une très-faible variation dans sa valeur donne une différence beaucoup plus grande dans la longueur calculée ; il doit en être de même pour les lon-

gueurs réelles, et, par suite, il ne faut pas attacher une trop grande importance aux nombres ainsi déterminés, puisque l'épaisseur moyenne peut varier avec la longueur; cependant, comme les différences ont toujours lieu dans le même sens, les conclusions qu'on peut tirer de la comparaison de ces longueurs n'en sont pas moins rigoureuses.

Ces différences doivent provenir évidemment de ce que la formule théorique qui donne ces longueurs est déduite de certaines hypothèses que l'expérience ne vérifie pas complétement. Examinons successivement ces diverses hypothèses. Il n'y a rien de particulier à remarquer sur les vibrations longitudinales qui varient bien en raison inverse des longueurs et sur lesquelles les dimensions transversales ont peu d'influence. La valeur du coefficient constant qui entre dans la formule (3) a été vérifiée indirectement par l'expérience; en effet, les quantités qui servent à calculer ce coefficient entrent également dans la formule à l'aide de laquelle on détermine le rapport du son longitudinal au son fondamental transversal d'une verge. Cette formule a été vérifiée par Savart et Poisson (1); afin de ne laisser aucune incertitude sur cette question, je me suis occupé également de cette détermination, et j'ai reconnu que les différences qui existent entre la théorie et l'expérience sont excessivement faibles. Les différences observées précédemment ne peuvent donc provenir que de la valeur des quantités qui représentent les nombres de vibrations des harmoniques transversaux d'une verge. La théorie démontre, en effet, que ces harmoniques transversaux croissent comme les carrés des nombres impairs, quand ils sont suffisamment élevés. Il n'a été fait jusqu'à présent aucune expérience rigoureuse pour reconnaître si cette loi est parfaitement exacte. Les longueurs observées étant constamment plus courtes que les longueurs calculées, on est obligé d'admettre que ces harmoniques transversaux

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome XXXVI, page 80.

croissent moins vite que les carrés des nombres impairs, et que leur marche réelle s'écarte d'autant plus de la marche indiquée par la théorie, que l'épaisseur est plus considérable relativement à la longueur. Cela doit tenir à ce que dans la théorie on suppose que l'épaisseur est infiniment petite relativement à la longueur; que les molécules qui sont dans une même section quand la verge est en repos, y restent encore quand elle est infléchie; et enfin que la contraction et l'allongement des diverses fibres de la verge produisent des forces élastiques égales et de signes contraires. La théorie de l'élasticité des corps solides ne nous a pas encore fait voir jusqu'à quel point ces hypothèses sont rigoureuses; mais les expériences faites jusqu'à ce jour sur la flexion semblent plutôt leur être contraires que favorables.

J'ai cherché à déterminer directement la marche de ces harmoniques en prenant des verges d'épaisseurs très-différentes. J'ai reconnu que pour les verges dont l'épaisseur est moindre que 8 ou 10 millimètres, les différences entre les sons théoriques et les sons réels sont trop faibles pour être mesurées directement. Avec des verges qui ont plus de 10 millimètres d'épaisseur, au contraire, les produits des longueurs de la corde du sonomètre par les carrés des nombres impairs correspondant au nombre des nœuds vont en croissant d'une manière continue, ce qui fait voir que les nombres par lesquels on multiplie les longueurs de corde mesurées sont trop grands.

On peut à la rigueur se servir des longueurs pour lesquelles il y a unisson du son longitudinal avec les divers harmoniques transversaux pour calculer le nombre par lequel il faudrait remplacer le carré du nombre impair qui exprime la hauteur du son transversal. Quoique les nombres ainsi calculés ne soient pas parfaitement exacts, à cause de l'incertitude dans laquelle on est relativement à la valeur de l'épaisseur moyenne de la verge, ils font voir néanmoins que les intervalles des sons réels aux sons théo-

riques sont généralement trop faibles pour être déterminés directement. Pour calculer ces nombres, nous nous servirons de la formule

$$\frac{e}{L} = \frac{4,41065}{x^2}.$$

On trouve pour les longueurs inscrites dans le tableau précédent, les nombres suivants :

ÉPAISSEUR.	LONGUEUR.	NOMBRE de nœuds.	NOMBRES DONT LES CARRÉS INDIQUENT LA HAUTEUR DES HARMONIQUES		INTERVALLES
			théoriques.	calculés.	
$6^{mm},14$	1153	15	29	28,813	1,0154
»	996	14	27	26,748	1,0189
»	854	13	25	24,768	1,0188
»	722	12	23	22,774	1,0199
$4^{mm},06$	1118	18	35	34,850	1,0084
»	1141	13 o.g.	25	24,896	1,0086
$3^{mm},96$	1156	26 2 h.	51	50,743	1,0101
»	1067	25 2 h.	49	48,752	1,0057
»	1092	18	35	34,874	1,0072
»	1116	13 o.g.	25	24,929	1,0102
$3^{mm},26$	1114	20	39	38,822	1,0092

On voit d'après ces nombres que le rapport des sons réels aux sons théoriques est toujours très-voisin de l'unité, et qu'il en diffère d'autant moins que :

1°. L'épaisseur est moins considérable ;

2°. La longueur est plus grande ;

3°. Les nœuds sont moins nombreux.

MÉMOIRE SUR LA SÉCHERESSE DE L'ANNÉE 1858

Et sur les crues et diminutions de la Seine depuis 140 ans;

PAR M. BARRAL (1).

Une sécheresse extraordinaire ayant signalé l'année 1858, j'ai pensé que l'Académie des Sciences recevrait avec indulgence l'étude des circonstances qui se sont produites. Les nombreux travaux que les Mémoires et les divers Recueils de l'Académie ont publiés depuis tantôt deux siècles sur la pluie et sur l'état des eaux des rivières et des fleuves, m'ont encouragé à ne pas laisser passer inaperçus des phénomènes qui ont attiré naguère l'attention de tant d'hommes célèbres.

L'Histoire de l'Académie pour 1688 renferme ce passage (2) : « M. le marquis de Louvois ayant souhaité que l'on fit chaque année des expériences sur la quantité de pluie qui tombe, et sur la portion qui s'en perd en s'évaporant, M. Perrault donna le dessin d'une machine propre à faire ces observations. M. Sedileau se chargea de les exécuter, et, dès le mois de novembre de la même année, M. de La Hire donna les observations qu'il avait faites sur la quantité d'eau de pluie qui se perd par l'évaporation, et sur le temps qu'elle emploie à pénétrer la terre, et jusqu'à quelle profondeur. »

La Hire continua jusqu'en 1719 les premières observations pluviométriques régulières faites à Paris; Maraldi les poursuivit jusqu'en 1744; M. de Fouchy, qui lui succéda,

---

(1) Mémoire lu dans la séance de l'Académie des Sciences du 13 juin 1859.

(2) *Histoire de l'Académie royale des Sciences* depuis 1686 jusqu'à son renouvellement en 1699, tome II, page 42.

interrompit cette longue série de recherches en 1755. On doit à Messier de nouvelles observations faites à l'hôtel de Cluny de 1773 à 1785. Après une seconde lacune regrettable, M. Bouvard recommença les recherches à l'Observatoire en 1805; et, d'après l'initiative de M. Arago, on eut de 1817 à 1853 une double série d'observations continues et simultanées faites dans la cour et sur la terrasse de l'Observatoire de Paris, en deux points distants verticalement d'environ 29 mètres. L'Académie ayant bien voulu nous encourager à poursuivre des recherches entreprises en 1850 au point de vue particulier de la composition des matières dissoutes dans les eaux météoriques, nous avons dû faire les mesures des quantités de pluie tombées à Paris jusqu'à ce jour (1).

Sous l'influence de Vauban, de Cassini, de Mairan, de Musschenbroeck, etc., les observations pluviométriques se firent peu à peu régulièrement dans un grand nombre de lieux en Europe. Le plus illustre agronome du dernier siècle, Duhamel du Monceau montra qu'elles se rattachent étroitement à la détermination des lois de l'accroissement des plantes (2). Plus récemment M. de Gasparin a fait voir que rien ne caractérise mieux un climat que le nombre, la quantité, la distribution de ses pluies entre les saisons (3). Dans leurs voyages à travers les régions équinoxiales, Caldas, puis M. de Humboldt, et enfin M. Boussingault, découvrirent plusieurs des influences diverses qui déterminent l'abondance ou la rareté des pluies et qui agissent si énergiquement sur tous les biens de la terre, sur le régime des

---

(1) Les *Annales de Chimie et de Physique* renferment les tableaux de toutes les observations mensuelles faites à l'Observatoire de Paris depuis 1816 jusqu'en 1853.

(2) *Mémoires de l'Académie des Sciences* pour 1729, page 349. — Observations météorologiques faites à Denainvilliers (Loiret) pendant 31 ans, de 1748 à 1780.

(3) Mémoire inséré dans la *Bibliothèque universelle de Genève* pour 1828.

rivières et des fleuves, sur l'équilibre des couches atmosphériques.

Mais les observations pluviométriques sont loin d'être suffisantes pour permettre de comparer toutes les influences d'humidité et de sécheresse qui différencient les années au point de vue agricole; ce Mémoire en donnera une preuve frappante.

Dès 1703, Amontons avait commencé à faire observer les hauteurs de la Seine à différentes époques; il voulait savoir (1) « en quel temps de l'année l'eau avait été la plus haute ou la plus basse, de combien elle l'avait été une année plus que l'autre, etc., et par ce partage des observations en élévations et en descentes de l'eau, trouver le nombre des élévations et des descentes de chaque année, leur durée, leur grandeur, et tous leurs rapports selon ces différents égards. » Amontons, insistant sur l'importance de pareilles recherches, ajoutait ces remarques : « Il est vraisemblable que les rivières, dans le temps qu'elles sont grosses, poussent dans la terre des eaux qui leur reviennent ensuite et servent à les entretenir. Nous ne donnons ces pensées que comme un échantillon des conséquences qu'on pourrait tirer d'un nombre suffisant d'observations exactes sur la hauteur des rivières en différents temps. Nous espérons que ceux qui seront à portée de les faire et qui auront du goût pour l'avancement de la physique, seront invités par là à s'en donner la peine. »

Ce n'est que plus tard que les idées d'Amontons ont été mises en pratique, et que des observations régulières de la hauteur de l'eau dans la Seine ont été faites chaque jour par le service de l'inspection de la navigation de la rivière. M. Arago avait réuni un certain nombre de feuilles du journal manuscrit des crues et diminutions observées dans Paris au pont de la Tournelle; la feuille la plus ancienne

(1) *Histoire de l'Académie des Sciences* pour 1705, page 33.

remonte à 1732. M. Arago nous avait engagé à tâcher de compléter cette intéressante collection. Aucune bibliothèque, aucun dépôt public ne la possédait. En rassemblant tout ce qui existait en différents endroits, nous sommes parvenu à réunir toutes les années comprises depuis 1732 jusqu'à 1858, à l'exception du numéro de l'année 1776 qui est très-probablement perdu. M. Gide ayant bien voulu entrer dans nos vues et faire les frais des copies, il existera maintenant deux collections des observations journalières du niveau de la Seine : l'une que nous présentons à l'Académie pour sa bibliothèque, avec un diagramme dressé en 1767 par les ordres de la ville ; l'autre qui est déposée au secrétariat de l'inspection de la navigation du fleuve (1).

L'Histoire de l'Académie des Siences pour 1720 (page 10) contient ce passage : « Il y a dans Paris, sur la rivière de Seine, différents endroits où l'on a marqué jusqu'à quel point elle était montée dans les débordements considérables et les temps où ils étaient arrivés. L'année 1719, où la quantité de pluie ne fut que de 9 pouces 4 lignes ($252^{mm},65$) au lieu de 19 pouces ($514^{mm},33$) qui en font la quantité moyenne, ayant été extrêmement sèche et par conséquent la rivière fort basse, M. de l'Isle le cadet eut la curiosité de mesurer de combien elle était au-dessous des marques de ses débordements. Il trouva qu'elle était 27 $\frac{1}{2}$ pieds ($8^{m},93$) au-dessous d'une marque où elle était arrivée le 11 juillet 1615 ; 26 $\frac{3}{4}$ pieds ($8^{m},73$) au-dessous d'une autre de février 1658 ; et 21 $\frac{1}{4}$ pieds ($6^{m},90$) au-dessous du 26 février 1679 ; au même point au-dessous de l'été 1690 qu'au-dessous de celui de 1615 ; 22 $\frac{1}{2}$ pieds ($7^{m},32$) au-dessous du 1er juillet 1697 ; 24 pieds ($7^{m},80$) au-dessous de la fin de février et du commencement de mars 1711.

» Selon toutes les apparences, la rivière a été la plus

(1) Les *Annales de Chimie et de Physique* ont donné régulièrement l'état des crues de la Seine de 1819 à 1830.

basse qu'elle puisse être dans l'été de 1719, et son plus grand débordement ne peut guère être plus grand que celui de 1615, d'où résulteraient 27 ½ pieds (8^m,93) pour sa plus grande différence de hauteur, et en effet ce sera là une prodigieuse quantité d'eau. Si l'on avait un nombre suffisant de ces sortes d'observations, on déterminerait au juste les bornes des hauteurs des rivières, et l'on se réglerait là-dessus en plusieurs occasions importantes. »

L'abaissement que l'on regardait comme extrême en 1719 a été vingt-cinq fois dépassé depuis cette époque, mais jamais il n'avait été si grand qu'en 1858. Le niveau de l'eau est alors descendu à 0^m,35 au-dessous du zéro de l'échelle du pont de la Tournelle, zéro qui est précisément le point atteint par les plus basses eaux de 1719.

L'échelle du pont de la Tournelle a été gravée sur la culée du côté de l'orient, à l'épaulement d'amont du côté de l'île Saint-Louis. Le zéro est à 0^m,44 au-dessus du sol de la rivière, et à 24^m,5 au-dessus du niveau moyen de la mer. Les nombres de l'échelle du pont des Tuileries marquent 0^m,84 de plus que ceux de l'échelle du pont de la Tournelle, parce qu'ils partent du fond de la rivière vis-à-vis d'Auteuil. Pour avoir la hauteur vraie de l'eau au-dessus du sol jusqu'à la surface supérieure, il faut ajouter 0^m,44 pour la partie de la rivière en amont et 0^m,84 pour la partie de la rivière en aval du pont de la Tournelle à tous les nombres contenus dans le tableau suivant où se trouvent données les hauteurs des plus basses eaux de chaque année avec leur date, les hauteurs des plus hautes eaux également avec leur date, enfin les hauteurs moyennes annuelles déduites de la somme des observations de chaque jour divisée par le nombre de jours de l'année. Toutes les mesures anciennes en pieds, pouces et lignes ont été transformées en mesures métriques.

ANNÉES.	PLUS BASSES EAUX.		PLUS HAUTES EAUX.	
	Hauteurs.	Dates.	Hauteurs.	Dates.
1732[1]	m 0,03	18, 19, 20 août et 16, 17, 18, 19 et 20 sept.	m 2,16	2 janvier.
1733	0,05	5, 6 et 7 octobre.	2,90	6 avril.
1734	0,13	21 au 30 septembre, 1er et 2 octobre.	3,71	31 décembre.
1735	0,35	19, 20, 21 et 22 sept.	5,57	2 février.
1736	0,03	26 sept. au 2 octobre, et 4 au 11 octobre.	2,60	22 mars.
1737	0,43	6 juin.	3,14	10 janvier.
1738	0,19	23 sept. au 2 oct., et 10, 11, 12, 13 octobre.	3,44	3 mars.
1739	0,13	27 septembre.	3,73	22 janvier.
1740	0,46	4 et 5 août.	7,90	26 décembre.
1741	0,03	26, 27, 29, 30, 31 août et 1er septembre.	6,71	1er janvier.
1742[2]	— 0,08	7 au 14 septembre.	3,36	26 et 27 novembre.
1743	0,01	12, 13 et 14 octobre.	3,44	25 avril.
1744	0,08	5 et 6 octobre.	4,38	28 mars.
1745	0,32	11, 12, 13, 14, 15, 16 octobre.	3,08	1er janvier.
1746	0,16	29 et 30 sept., 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 et 11 octobre.	3,41	7 mars.
1747	0,19	15, 16, 17, 18 septemb.	5,55	1er mars.
1748	0,11	24, 25, 26 octobre.	4,57	21 mars.
1749	0,22	21 au 25 septembre.	5,66	17 février.
1750	0,19	18, 19, 20 septembre.	3,17	19 et 20 décembre.
1751	0,49	15, 16, 17, 18, 19, 22, 23, 24, 26, 27 sept.	6,67	23 mars.
1752	0,19	5 au 10 décembre.	3,22	7 janvier.
1753	— 0,03	28, 29, 30 sept. et 1er octobre.	3,84	23 et 24 février.
1754	0,00	7 octobre.	4,11	21 février.

[1] Le premier numéro du *Journal des crues* dit que le 23 octobre 1731 les eaux sont 5 pouces 6 lignes ($0^m,149$) au-dessous des plus basses eaux de 1719.

[2] Le signe moins (—) indique que le niveau des eaux est descendu au-dessous du zéro d'étiage de 1719.

ANNÉES.	PLUS BASSES EAUX.		PLUS HAUTES EAUX.		HAUTEURS moyennes de l'eau.
	Hauteurs.	Dates	Hauteurs.	Dates.	
	m		m		m
1755	0,11	26 juillet.	5,09	5 décembre.	1,01
1756	0,86	31 décembre.	5,30	20 janvier.	1,80
1757	0,13	5 et 6 octobre.	4,71	29 janvier.	1,21
1758	0,27	2, 3 et 4 juillet.	5,03	21 février.	1,37
1759	0,11	2 et 3 octobre.	3,35	24 mars.	1,00
1760	0,05	19 septembre.	5,85	5 février.	1,62
1761	0,00	5, 6, 7, 8 et 9 octobre.	3,73	25 et 26 février.	0,92
1762	0,03	3, 6, 7 et 8 août.	3,00	23 mars.	0,95
1763	0,35	2, 3, 4 février et 14 juin.	3,33	29 décembre.	1,01
1764	0,11	18, 29 sept., 1 et 2 oct.	6,90	9 février.	1,58
1765	— 0,03	28 et 29 septembre.	3,08	11 et 12 janvier.	1,02
1766	— 0,05	31 décembre.	2,11	20 juillet.	0,64
1767	— 0,08	1er janvier.	2,35	7 mars.	0,95
1768	0,30	2 et 3 septembre.	5,36	15 janvier.	1,09
1769	0,46	13 et 14 août.	5,63	31 décembre.	1,55
1770	0,30	15 octobre.	5,68	1er janvier.	1,97
1771	0,43	12 et 13 août.	4,38	7 janvier.	1,55
1772	0,24	4, 5, 6 et 7 septembre.	5,11	19 janvier.	1,57
1773	0,19	30 sept., 1er et 2 oct.	4,33	1er février.	1,12
1774	0,38	18, 22, 23 et 24 août.	5,52	4 mars.	1,74
1775	0,13	23 au 26 août.	3,90	18 février.	1,01
1776[1]	"	"	"	"	"
1777	0,11	Du 22 au 13 octobre.	3,95	28 janvier.	1,03
1778	— 0,08	5, 6 et 12 septembre.	3,90	26 janvier, 1er février.	1,25
1779	0,21	11, 12, 13, 14, 16, 17, 18, 19, 21, 27, 28, 29, 30, 31 oct., 1er au 12 septembre.	4,60	17 mai.	1,09
1780	0,16	8 et 9 août.	3,90	6 avril.	1,41
1781	0,08	17 et 18 août.	4,39	26 janvier.	0,99
1782	0,24	16 et 18 septembre.	4,27	22 mai.	1,41
1783	0,16	8, 9, 10, 11 novembre.	5,55	10 mars.	1,23
1784	0,00	15, 16, 17, 18 octobre.	6,66	3 et 4 mars.	1,22
1785	0,00	29, 30, 31 août.	2,81	6 décembre.	0,74
1786	0,27	14, 15, 16 août.	3,60	15 février.	1,31
1787	0,22	15 et 16 septembre.	4,08	25 décembre.	1,70

[1] La feuille du *Journal des crues* manque pour cette année.

ANNÉES.	PLUS BASSES EAUX.		PLUS HAUTES EAUX.		HAUTEURS moyennes de l'eau.
	Hauteurs.	Dates.	Hauteurs.	Dates.	
	m		m		m
1788	0,00	8 et 9 décembre.	4,71	9 janvier.	1,05
1789	0,32	1er janvier.	4,38	5 avril.	1,60
1790	0,11	16 et 17 octobre.	4,19	26 décembre.	0,96
1791	0,05	23, 24, 27, 30 novemb., 4, 5, 6 octobre.	4,95	17 janvier.	1,25
1792	0,54	26 et 27 août.	4,10	31 décembre.	1,70
1793	0,00	29 août au 3 septembre, 17 et 18 septembre.	4,38	17 janvier.	1,06
1794	0,00	11 septembre.	2,68	31 janvier.	0,78
1795	0,05	30 sept., 1er et 5 oct.	5,36	29 janvier.	1,29
1796	0,27	23, 24 sept., 7 octobre.	4,22	16 février.	1,23
1797	0,24	11, 14, 15, 16, 17, 18 oct.	3,25	1er janvier.	1,00
1798	0,00	5, 6, septembre.	3,95	6 décembre.	1,01
1799	0,10	13 septembre	6,97	2 février.	1,57
1800	— 0,17	17, 18, 19 août.	3,00	31 décembre.	0,64
1801	0,26	23 septembre.	5,22	9 décembre.	1,54
1802	0,00	5 sept., 7, 8, 10, 11, 12, 17 et 18 octobre.	7,32	3 janvier.	1,80
1803	— 0,27	17 et 19 septembre.	3,50	18 février.	0,59
1804	0,28	28 et 30 juin, 1, 2, 19 juillet, 1er et 6 oct.	3,65	30 janvier.	1,31
1805	0,25	12 octobre.	3,90	3 et 4 mars.	1,37
1806	0,28	20 et 21 octobre.	5,89	16 et 17 janvier.	1,57
1807	— 0,05	8 septembre.	6,70	3 mars.	1,44
1808	0,05	23 juillet.	3,62	7 décembre.	1,12
1809	0,48	19 et 23 novembre.	5,00	13 et 14 janvier.	1,63
1810	0,09	9 et 16 octobre.	3,63	3 janvier.	1,10
1811	0,00	21 et 23 septembre.	5,34	20 février.	1,26
1812	0,22	28 et 30 sept., 2 et 12 oct.	4,70	20 février.	1,47
1813	0,06	22 septemb. et 2 octob.	2,96	23 novembre.	0,93
1814	— 0,09	8, 11, 13, 18 octobre.	4,80	21 janvier.	1,04
1815	— 0,14	9 septembre.	3,42	25 et 26 mars.	0,84
1816	0,90	20, 21 et 3 octobre.	5,48	22 décembre.	2,35
1817	0,36	22 septembre.	6,30	13 mars.	1,59
1818	0,04	7 et 8 septembre.	5,20	15 mars.	1,28
1819	0,08	18 octobre.	5,69	28 décembre.	0,95
1820	0,05	19 et 22 août.	5,50	20 et 22 janvier.	1,15
1821	0,24	30 et 31 août.	3,52	18 janvier.	1,18

Années.	Plus basses eaux.		Plus hautes eaux.		Hauteurs moyennes de l'eau.
	Hauteurs.	Dates.	Hauteurs.	Dates.	
	m		m		m
1822	— 0,15	21 et 23 septembre.	2,50	8 janvier.	0,75
1823	— 0,05	24 septembre.	4,73	5 février.	1,02
1824	0,11	10, 13 et 14 août.	4,41	9 novembre.	1,62
1825	— 0,12	3, 4 et 8 août.	4,50	10 décembre.	1,14
1826	— 0,12	26 et 27 août.	2,80	10 décembre.	0,77
1827	— 0,01	27 et 30 octobre.	4,35	21 mars.	1,07
1828	0,20	7 et 10 juillet.	3,72	14 janvier.	1,17
1829	0,37	26 et 27 juin.	3,80	1er février.	1,41
1830	0,20	22 et 26 octobre.	5,70	26 janvier.	1,07
1831	0,30	31 oct., 1, 4, 5 novemb.	4,70	4 mars.	1,43
1832	— 0,12	27 et 30 septembre.	2,90	16 janvier.	0,72
1833	0,08	3 août.	5,03	31 décembre.	1,25
1834	— 0,03	16, 17 août, 8 octobre.	5,10	1er janvier.	0,87
1835	0,09	10 août.	3,01	7 décembre.	0,92
1836	0,30	6 et 13 août.	5,62 6,40	8 mai. 16 et 17 décembre.	1,95
1837	0,38	25 octobre.	4,70	16 février.	1,72
1838	0,25	7 septembre.	2,60	23, 24, 25 mars.	1,11
1839	0,21	26 août.	5,12	9 et 10 février.	1,55
1840	— 0,03	21 octobre.	4,90	4 et 5 février.	1,13
1841	0,30	19, 20, 21, 23 septemb.	4,88	16 janvier.	1,67
1842	— 0,20	31 août.	3,30	3 et 4 avril.	0,80
1843	0,00	1er, 3 et 4 octobre.	4,65	19 janvier.	1,21
1844	0,25	13 et 14 septembre.	5,97	5 mars.	1,25
1845	0,30	13 septembre.	5,45	27 décembre.	1,54
1846	0,10	12, 13, 16, 19, 22, 23 et 30 septembre.	5,20	3, 4 et 5 février.	1,53
1847	0,15	4, 16, 19 octobre.	5,20	18 février.	1,18
1848	— 0,15	14 octobre.	5,65	26 avril.	1,26
1849	— 0,10	22, 23 et 24 septembre.	4,20	20 et 21 janvier.	1,10
1850	0,10	17 septembre.	6,05	8 février.	1,21
1851	0,30	20, 25, 26 septembre.	3,95	6 et 7 avril.	1,21
1852	0,20	25 mai.	4,35	29 novembre.	1,28
1853	0,35	5, 7, 8 août et 28 déc.	5,25	25 janvier.	1,57
1854	0,10	15, 16 et 17 octobre.	5,00	29 décembre.	1,48
1855	0,10	7 et 8 octobre.	4,85	3 mars.	1,60
1856	0,20	18 août et 10 septemb.	4,90	17 mai.	1,59
1857	— 0,10	27 juillet.	4,15	14 janvier.	0,86
1858	— 0,35	16 et 22 octobre.	2,85	31 décembre.	0,34

Non-seulement le niveau de la Seine est descendu en 1858 plus bas qu'il n'avait jamais été, mais encore la hauteur moyenne de cette année est la plus basse qu'on ait encore calculée. La hauteur moyenne générale calculée pour 126 années, de 1732 à 1858, non compris l'année 1776, pour laquelle les observations manquent, mais que tout indique s'être passée sans présenter aucune circonstance extraordinaire, se trouve de $1^m,225$. De Lalande, faisant le même calcul pour les dix-sept années seulement comprises de 1777 à 1793, avait trouvé $1^m,24$, nombre qui ne diffère que de 15 millimètres de celui fourni par nos calculs plus étendus. Eh bien, en 1858, la hauteur moyenne de la Seine n'a été que de $0^m,34$, et elle serait même descendue à $0^m,21$ si le pont Notre-Dame n'eût pas été barré du 27 juin au 30 juillet, et du 1er août au 20 décembre. En 1857 la hauteur moyenne avait aussi été assez faible, $0^m,86$. La hauteur moyenne la plus petite après celle de 1858 a été $0^m,59$ en 1803 (1).

Si l'on considère maintenant les plus grandes crues annuelles, on trouve que la hauteur de $2^m,85$ atteinte en 1858 n'a été aussi peu élevée que huit fois depuis 1732. On peut donc dire que le niveau de l'eau de la Seine pendant l'année 1858 a présenté des minima à la fois pour les plus basses eaux, pour les plus hautes eaux, pour les eaux moyennes, ce qui est le triple caractère des années extrêmement sèches. On voit aussi que cette année 1858 méritait sous le rapport de la sécheresse d'être étudiée avec un soin particulier, de même qu'à plusieurs reprises Deparcieux, M. Girard, M. Bralle, M. Egault, etc., ont consacré avec raison des Mémoires intéressants aux années remarquables par les

---

(1) La Commission hydrométrique de Lyon, présidée par M. Fournet et ayant pour secrétaire M. Bineau, rapporte que la Saône à Lyon s'est maintenue en moyenne : en 1856, à $2^m,17$; en 1857, à $0^m,99$; en 1858, à $0^m,48$; dans cette dernière année elle est restée, comme la Seine, à un niveau beaucoup plus bas que celui des années précédentes.

inondations, c'est-à-dire à un point de vue tout à fait opposé.

Les plus hautes eaux observées à Paris sont celles du 11 juillet 1615; la Seine est montée à $8^m,93$ au pont de la Tournelle; il y a donc $8^m,93 + 0^m,35$ ou $9^m,28$ de différence entre les deux régimes extrêmes de la rivière.

Il a été naturel de rechercher le rapport qui peut exister entre l'état des eaux de la Seine et la quantité de pluie recueillie à Paris. Si l'on rapproche les résultats des deux genres d'observations pour les années où il y a eu un abaissement considérable, on obtient le tableau suivant :

ANNÉES.	HAUTEURS des plus basses eaux à l'échelle du pont de la Tournelle.	HAUTEUR MOYENNE de la Seine.	PLUIE tombée à Paris (1).
	m	m	m
1719	0,00	"	0,254
1731	— 0,15	"	0,278
1742	— 0,08	0,80	0,357
1753	— 0,03	1,13	"
1765	— 0,03	1,02	"
1766	— 0,05	0,64	"
1767	— 0,08	0,95	"
1778	— 0,08	1,25	"
1800	— 0,17	0,64	0,443
1803	— 0,27	0,59	"
1807	— 0,05	1,44	0,489
1814	— 0,09	1,04	0,382
1815	— 0,14	0,84	0,451
1822	— 0,15	0,75	0,477
1823	— 0,05	1,02	0,518
1827	— 0,01	1,07	0,575
1832	— 0,12	0,72	0,524
1834	— 0,03	0,87	0,462
1840	— 0,03	1,13	0,468
1842	— 0,20	0,80	0,401
1848	— 0,15	1,26	0,632
1849	— 0,10	1,10	0,666
1857	— 0,10	0,86	0,516
1858	— 0,35	0,34	0,543

(1) Les chiffres de la pluie de ce tableau sont, pour les années postérieures à 1817, relatifs au pluviomètre établi dans la cour de l'Observatoire. Les autres nombres sont trop faibles du huitième environ.

D'après une moyenne de quarante-deux années (1817-1858) la quantité de pluie dans la cour de l'Observatoire est de $580^{mm},5$. On voit donc que les abaissements extrêmes de la Seine sont loin de coïncider toujours avec des minima pour les quantités de pluie recueillies à Paris. Quelquefois il arrive même qu'il tombe à Paris plus d'eau que dans une année moyenne et que cependant le niveau de la Seine reste au-dessous de la hauteur moyenne, ou subit un abaissement extraordinaire. Ainsi, il serait impossible de juger comparativement des années au point de vue de la sécheresse, en s'en rapportant à une série d'observations pluviométriques exécutées dans une station qui, comme Paris, ne serait distante que de 40 à 50 lieues des côtes de l'Océan.

La sécheresse de 1858 a été, au dire des agriculteurs, extrêmement forte et fatale particulièrement aux récoltes fourragères. D'après les notes sur l'état des récoltes enregistrées mensuellement dans le *Journal d'Agriculture pratique*, la coupe des foins n'a donné partout que du quart à la moitié des récoltes ordinaires, et partout le bétail entretenu dans les exploitations rurales a été réduit proportionnellement. La plupart des sources et un grand nombre de puits se sont taris; les petits cours d'eau ne présentaient plus que des filets imperceptibles, et les rivières étaient si basses, que les moulins ne pouvaient plus tourner; on allait chercher l'eau souvent à de grandes distances pour abreuver les animaux domestiques dans les fermes.

Pour obtenir la moyenne pluviométrique d'une localité en Europe, il faut au moins dix années d'observations, car les variations de ce phénomène peuvent s'étendre du simple au double d'une année à l'autre. En comparant, d'après les observations que nous ont transmises un certain nombre d'agronomes et de météorologistes qui ont bien voulu s'entendre avec nous pour instituer un système permanent d'observations météorologiques agricoles, les quantités de pluie recueillies en 1857 et en 1858 aux quantités moyennes

constatées par dix années au moins, nous avons obtenu le tableau suivant :

LOCALITÉS.	QUANTITÉS moyennes de pluie par année.	PLUIES de 1857.	PLUIES de 1858.
	m	m	m
Lille	0,685	0,515	0,450
Metz	0,689	0,576	0,470
Gœrsdorff (Bas-Rhin)	0,908	0,650	0,657
Paris	0,580	0,516	0,543
Nantes	1,051	0,442	0,435
Bourg	1,098	0,727	0,852
Le Puy	0,727	0,737	0,540
Bordeaux	0,775	0,796	0,576
Orange	0,804	1,101	1,176
Montpellier	0,809	1,506	0,777
Toulouse	0,582	0,579	0,425
Marseille	0,509	0,694	0,476
Perpignan	0,556	0,755	0,435

Si d'après les résultats constatés dans ces localités on établit une relation entre les pluies moyennes, les pluies de 1857 et celles de 1858 pour la France entière, on trouve que ces trois quantités sont entre elles comme 100 est à 97, est à 79. Ainsi la sécheresse de 1858 peut être représentée en disant que la pluie annuelle s'est trouvé réduite dans le rapport d'un cinquième environ en la comparant à la moyenne.

Mais on ne saurait prononcer sur les effets d'une sécheresse par des chiffres d'ensemble ; les détails sont nécessaires à connaître, parce que la répartition des pluies entre les différents mois est plus importante pour les récoltes que leur quantité absolue. Le tableau suivant qui donne les pluies de chaque mois en 1857 et en 1858 pour dix-sept localités appartenant à dix-sept départements répartis dans les diffé-

rentes régions de la France, permettra d'éclaircir complétement la question.

Je ne dois pas oublier de remercier mes collaborateurs MM. Meurein, Proyart, Rottée, Lavoine, l'abbé Müller, Huette, Jarrin, Nicolas, Petit-Lafitte, de Gasparin, Dupeyrat, Martins, Gros (le jeune), Petit, Valz et Béguin pour le zèle et la complaisance qu'ils ont toujours mis à me transmettre leurs observations.

OBSERVATIONS PLUVIOMÉTRI

MOIS.	LILLE.	HENDECOURT-LEZ-CAGNICOURT.	CLERMONT.	METZ.	GOERSDORFF.	PARIS.	NANTES.	ROCHE
								Quantités d'
	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	m
Janvier	35,19	11,70	30,40	10,35	16,20	14,78	8,00	20,5
Février	7,01	5,00	14,20	8,30	35,70	12,58	39,00	52,
Mars	41,08	34,50	49,90	33,70	50,70	54,13	34,00	71,
Avril	26,51	19,80	53,00	54,05	66,40	41,17	41,00	67,
Mai	36,76	40,20	50,00	30,05	110,60	46,59	36,00	86,
Juin	28,51	22,20	19,40	27,50	5,65	40,15	3,00	18,
Juillet	64,15	63,40	70,20	56,30	78,60	112,10	46,00	100.
Août	63,34	90,50	79,00	39,85	40,10	67,80	32,00	71
Septembre	25,54	49,30	38,80	28,40	12,20	18,79	37,00	72
Octobre	29,16	31,90	34,80	36,95	40,75	11,68	41,00	87
Novembre	26,49	27,50	87,80	95,10	115,70	59,60	71,00	113
Décembre	66,60	72,10	63,60	49,10	84,00	64,10	57,00	90
Totaux	450,34	468,10	591,10	469,65	656,60	543,47	435,00	851
								Nomb
Janvier	19	7	8	7	10	12	7	
Février	9	2	7	6	8	11	12	
Mars	14	7	10	13	10	13	11	
Avril	12	7	13	9	13	14	14	
Mai	16	11	10	10	17	14	12	
Juin	8	6	5	7	3	8	6	
Juillet	21	12	14	12	11	17	16	
Août	17	14	16	12	10	14	11	
Septembre	16	14	8	9	6	13	12	
Octobre	13	10	9	9	8	12	10	
Novembre	11	7	14	13	13	10	12	
Décembre	19	13	15	11	13	20	18	
Totaux	175	110	129	118	122	158	141	

FAITES PENDANT L'ANNÉE 1858.

LE PUY.	BORDEAUX.	ORANGE.	BEYRIE.	MONTPELLIER.	RÉGUSSE.	TOULOUSE.	MARSEILLE.	PERPIGNAN.

tombée par mois.

LE PUY.	BORDEAUX.	ORANGE.	BEYRIE.	MONTPELLIER.	RÉGUSSE.	TOULOUSE.	MARSEILLE.	PERPIGNAN.
mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm	mm
2,19	"	2,60	2,00	13,00	39,00	1,35	11,35	14,00
37,52	21,00	159,60	17,00	214,00	89,00	42,40	19,41	177,70
24,81	37,80	73,80	81,50	66,00	57,00	47,75	35,78	27,50
36,31	81,50	68,50	48,75	30,00	38,00	38,05	5,95	14,50
59,08	79,60	126,10	131,70	79,00	68,00	54,22	46,64	37,20
29,53	30,50	14,50	26,00	"	19,00	14,75	2,87	7,00
83,89	44,70	96,10	29,25	11,00	41,00	16,20	22,33	27,00
42,44	50,50	29,30	51,25	33,00	20,00	7,28	17,17	24,00
74,18	39,80	205,50	63,00	50,00	110,00	83,24	100,90	33,50
61,80	44,70	265,90	58,75	168,00	170,00	13,99	134,50	15,50
35,89	64,80	125,70	36,50	97,00	159,00	40,19	71,52	35,50
52,40	81,80	8,50	104,10	16,00	60,00	65,20	7,10	28,50
540,04	576,70	1176,10	649,80	777,00	870,00	424,62	475,52	434,90

Jours de pluie.

LE PUY.	BORDEAUX.	ORANGE.	BEYRIE.	MONTPELLIER.	RÉGUSSE.	TOULOUSE.	MARSEILLE.	PERPIGNAN.
	0	3	1	1	4	2	1	4
[illegible]	4	17	4	12	10	12	11	13
8	8	11	10	5	7	14	5	7
14	7	10	6	6	5	14	3	5
12	10	13	14	5	12	18	6	6
7	3	3	4	0	3	6	2	0
9	10	6	6	2	4	10	4	6
10	7	5	9	3	5	12	3	5
12	6	7	5	5	7	12	7	4
9	5	10	6	12	8	8	11	5
9	9	11	7	6	11	11	11	4
10	13	5	8	2	5	15	5	5
108	82	101	80	59	85	134	69	62

On voit que la sécheresse étudiée dans ce Mémoire s'est surtout fait sentir durant l'hiver 1857-1858 et le printemps 1858. Aussi les récoltes qui ont souffert sont seulement les récoltes fourragères et celles des céréales et des racines semées au printemps. Les céréales d'automne, les arbres fruitiers et la vigne ont donné de bonnes récoltes.

Il était intéressant de rechercher si l'évaporation avait été en 1858 beaucoup plus active qu'à l'ordinaire. Quoique dès 1668 l'Académie des Sciences ait posé la question de la détermination du pouvoir évaporatoire annuel d'une surface d'eau et d'une surface terreuse, on manque encore presque complétement de données à ce sujet. Je n'ai pu réunir que les nombres obtenus dans quatre localités pour les années comprises de 1854 à 1858; ils sont relatifs aux quantités évaporées par une surface d'eau :

LOCALITÉS.	1854.	1855.	1856.	1857.	1858.
	m	m	m	m	m
Lille	0,782	0,774	0,828	0,894	0,808
Paris	"	"	0,573	0,589	0,672
Bordeaux	1,285	1,101	1,198	1,331	1,339
Orange	"	2,101	1,556	1,594	1,761

L'inspection de ces nombres fait bien comprendre comment les eaux s'abaissent extraordinairement dans les fleuves et les rivières lorsque les pluies sont rares durant plusieurs mois pour s'accumuler à d'autres époques. L'évaporation est en général d'autant plus grande que les quantités de pluie sont moindres, et les deux causes concourent ainsi à produire la diminution du niveau des cours d'eau.

Mais nous n'avons pas encore signalé la principale cause qui a amené l'abaissement extraordinaire des fleuves dont nous nous sommes occupé dans ce Mémoire. Les neiges ont presque complétement manqué durant l'hiver 1857-1858. Il

n'en est pas tombé en novembre et en décembre 1857. C'est à peine si l'on a compté dans toute la France, en exceptant les lieux élevés de plus de 700 mètres au-dessus du niveau de la mer, trois ou quatre jours de neige en janvier 1858, deux ou trois en février. Si dans le mois de mars il y a eu dans le Nord huit ou neuf jours de neige, elle était en quantité non mesurable et fondait aussitôt tombée. Il en est résulté que les cours d'eau n'ont point été alimentés en hiver et au printemps par les masses aqueuses que fournit ordinairement la fonte des glaces et des neiges. Les cent vingt-sept crues de la Seine rapportées plus haut se sont en effet ainsi produites de 1732 à 1858 :

Janvier	40 crues.
Février	24
Mars	23
Avril	7
Mai	4
Juillet	1
Novembre	4
Décembre	24
Total	127

On le voit, le mois de janvier se signale par le plus grand nombre des crues; viennent ensuite décembre, février et mars. Il est évident que la sécheresse de ces quatre mois dans les pays hauts en 1857-1858 a produit l'abaissement extraordinaire qui résulte des observations.

Conclusions.

Des détails contenus dans ce Mémoire, il résulte les faits suivants :

1°. Les eaux de la Seine sont descendues au niveau le plus bas qu'elles aient jamais atteint jusqu'à ce jour (à $0^m,35$ au-dessous de zéro de l'échelle du pont de la Tournelle, établie en 1719, pour les basses eaux de cette année);

2°. La hauteur moyenne des eaux de la Seine pour 1858 a atteint le chiffre le plus bas qu'on ait calculé depuis les observations régulières commencées en 1732 et poursuivies depuis cette époque. Cette hauteur moyenne n'a été que de $0^m,34$; la hauteur moyenne générale étant de $1^m,225$ d'après 126 années d'observations.

3°. Les plus hautes eaux de 1858 se rangent aussi parmi les plus faibles observées; elle n'ont été que de $2^m,85$; on a observé $7^m,90$ le 26 décembre 1740, et il paraîtrait qu'on a eu $8^m,93$ le 11 juillet 1615.

4°. La moyenne de pluie tombée à Paris en 1858 a été à peine inférieure à la moyenne annuelle. Mais en prenant la moyenne générale de la France, calculée du moins d'après les observations de treize départements, savoir : Nord, Moselle, Bas-Rhin, Seine, Loire-Inférieure, Ain, Haute-Loire, Gironde, Vaucluse, Hérault, Haute-Garonne, Bouches-du-Rhône, Pyrénées-Orientales, on trouve que la diminution des pluies a été de 21 pour 100 sur une année moyenne.

5°. L'absence de neige pendant l'hiver 1857-1858 doit être considérée comme la cause principale de l'abaissement extraordinaire de l'eau dans les cours d'eau.

6°. La sécheresse de 1858 a frappé particulièrement les récoltes fourragères et les récoltes provenant des semailles du printemps; elle a été cause d'une grande diminution dans l'entretien du bétail par les exploitations rurales. Les récoltes des céréales d'automne, des arbres fruitiers et de la vigne ont été bonnes.

7°. J'ai pu former un recueil complet des observations journalières des crues et diminutions de la Seine depuis 1732 jusqu'à 1856, sauf l'année 1776, dont les observations n'ont pu être retrouvées jusqu'à ce jour.

COMBINAISONS DE LA MANNITE AVEC LA CHAUX, LA BARYTE ET LA STRONTIANE;

PAR M. J. UBALDINI.

Quand on met en contact un oxyde terreux avec une solution concentrée de mannite, qu'on agite le mélange pendant quelques minutes, et qu'on filtre, on a une liqueur plus ou moins riche en alcali.

Ce fait, observé par plusieurs chimistes, et notamment par M. Berthelot, dans ses recherches sur les matières sucrées, s'explique par l'affinité de la mannite pour les bases, affinité analogue à celle que présentent les mêmes bases vis-à-vis du sucre, de la glycérine et d'autres substances du même ordre. En m'appuyant sur ces données et après beaucoup de tâtonnements, j'ai pu obtenir un certain nombre de produits définis que je soumets au jugement de l'Académie.

I. — *Combinaisons de la mannite avec la chaux.*

Si l'on abandonne à lui-même, dans un flacon bien bouché, un mélange de 200 grammes de mannite, de 66 grammes de chaux éteinte, et de 660 grammes d'eau, en agitant de temps en temps pendant deux jours, on est dans les conditions les plus favorables pour obtenir une solution dans laquelle la mannite et la chaux se trouvent à peu près dans les proportions de leurs équivalents.

C'est cette solution que je désignerai sous le nom de *solution normale*.

On n'a qu'à y verser trois à quatre fois son volume d'alcool à 36 degrés pour voir immédiatement se déposer des flocons blancs d'une combinaison de mannite et de chaux, qui se rassemblent au fond du vase avec une adhérence ex-

traordinaire. On décante et l'on dissout le dépôt formé par son volume d'eau. On le précipite de nouveau par l'alcool, et l'on répète ces opérations une troisième fois, en ayant bien soin de laver le dernier précipité à l'alcool faible, après qu'on l'a recueilli sur un filtre. On doit se mettre toujours à l'abri de l'acide carbonique de l'air.

De cette manière, on obtient la combinaison de mannite et de chaux pure et parfaitement définie.

Le dépôt qui résulte des trois précipitations successives opérées au moyen de l'alcool, comme je viens de le dire, a été séché d'abord sous une cloche en présence de l'acide sulfurique concentré et de fragments de chaux vive. Ensuite on l'a chauffé dans un courant d'air sec et privé de son acide carbonique à la température de 120 degrés. Dans cet état, il a donné à l'analyse les résultats suivants :

I. $0^{gr},3325$ de matière ont fourni $0,1865$ CaO, SO^3.

$0^{gr},458$ de matière délayée dans l'eau et décomposée par un courant d'acide carbonique ont fourni $0,353$ de mannite.

II. $0^{gr},227$ de matière ont fourni $0,1325$ CaO, SO^3.

$0^{gr},321$ de matière ont fourni $0,245$ de mannite.

D'où l'on déduit en centièmes :

	I.	II.
Chaux.......	23,0	23,9
Mannite......	77,0	76,3
	100,0	100,2

Cette composition correspond à 1 équivalent de mannite et à 1 équivalent de chaux.

Car on a, d'après le calcul,

CaO..........	28	23,5
$C^6H^7O^6$........	91	76,4
	119	100,0

Ce composé peut être regardé comme un sel où la mannite

joue le rôle d'acide, et peut être appelé *mannitate de chaux* proprement dit ou *monomannitate de chaux*.

Ce mannitate à l'état hydraté, comme on l'obtient en le précipitant par l'alcool, se dissout aisément dans son volume d'eau, et la solution limpide et sirupeuse se prend en masse par la chaleur, comme cela a lieu pour le saccharate de la même base. La coagulation commence à se manifester à 85 degrés; elle est complète à 90 degrés. Alors on peut renverser le tube où l'on opère sans que rien s'écoule. Dès que la température s'abaisse, la masse devient de plus en plus fluide; elle a repris sa limpidité primitive à la température de 50 degrés.

Si la solution est tant soit peu étendue d'eau, le phénomène de la coagulation n'a plus lieu. Cette solution si concentrée de mannitate de chaux, quand on l'abandonne pendant longtemps à elle-même dans un tube fermé à la lampe, finit par se troubler, peut-être en donnant naissance à un sel basique.

Le mannitate de chaux, précipité et séché à froid sur l'acide sulfurique, perd, entre 100 et 120 degrés, 14 pour 100 d'eau; ce qui s'approche de 2 équivalents d'eau. En effet: 0,3475 de matière ont perdu 0,0515 d'eau, c'est-à-dire 14 pour 100.

La formule

$$CaO, C^6H^7O^6 + 2HO$$

exigerait une perte de 13,1 pour 100.

Si l'on pousse la température jusqu'à 160 degrés, le mannitate de chaux commence à jaunir sans éprouver de pertes sensibles. Décomposé ensuite par l'acide carbonique, et la solution étant évaporée, laisse déposer des cristaux de mannite, dans laquelle je n'ai pas pu constater la présence de la mannitane sirupeuse.

Outre la combinaison indiquée du monomannitate de chaux, j'en ai obtenu une autre en évoporant spontanément sous une cloche, à côté de l'acide sulfurique concentré,

une solution faite dans les mêmes proportions que celle qui a servi à la préparation du premier produit. Après plusieurs jours se forment de beaux cristaux de mannite retenant 5,3 pour 100 de chaux. Le liquide qui surnage étant décanté et abandonné à lui-même pendant quelques semaines, on le voit déposer au fond de la capsule une masse blanche ayant l'aspect cristallin, et l'on trouve que les eaux mères sont très-riches en chaux.

Ce dépôt a été séché à 120 degrés dans un courant d'air sec bien dépouillé d'acide carbonique. Il a ensuite fourni à l'analyse les nombres que voici :

0gr,281 de matière ont donné 0,090 de $CaO SO^3$.
0gr,3895 de matière ont donné 0,0305 de mannite.
0gr,389 de matière ont donné 0,126 de $CaO SO^3$.
0gr,445 de matière ont donné 0,3805 de mannite.

D'où l'on déduit en centièmes :

	I.	II.
Chaux.......	13,14	13,31
Mannite	86,26	86,05
	99,40	99,36

Or la formule

$$CaO,\ 2C^6H^7O^6$$

exigerait :

Chaux........	28	13,4
Mannite	182	86,6
	210	100,0

Cette seconde combinaison correspond, d'après ces nombres, à 2 équivalents de mannite et à 1 équivalent de chaux. Elle peut être représentée soit par la formule

$$CaO,2C^6H^7O^6,$$

ou, ce qui est la même chose, par la formule

$$CaO,C^{12}H^{14}O^{12}.$$

Ce corps peut être appelé *bimannitate de chaux*.

Je dois ajouter enfin à ce qui regarde les combinaisons de la mannite avec la chaux, qui si l'on porte graduellement la solution normale à la température de 100 degrés dans des circonstances convenables, il se forme un dépôt qui contient environ la moitié de son poids de chaux.

Il paraît très-probable qu'il se produit dans ce cas-ci une troisième combinaison, c'est-à-dire un mannitate de chaux tribasique :

$$C^6H^7O^6,3CaO.$$

Si, au contraire, on abandonne la solution normale à l'évaporation spontanée en contact de l'air, on voit se former de petits cristaux très-brillants au fond du verre, que je regarde comme constitués par du carbonate de chaux hydraté à 5 équivalents d'eau,

$$CaO,CO^2,5HO,$$

d'après ce qui se passe, d'après M. Pelouze, avec le saccharate de chaux placé dans les mêmes circonstances.

Les chlorures de magnésium et de strontium en solutions très-concentrées précipitent la solution de mannitate de chaux. Mais je pense que c'est la base seule qui se dépose dans ce cas, parce que le précipité recueilli sur un filtre, lavé et calciné, n'a presque pas accusé la présence de la mannite. Si la combinaison s'est formée, peut-être les lavages ont-ils concouru à la décomposer.

II. — *Combinaison de la mannite avec la baryte.*

On obtient une combinaison de la mannite avec la baryte en opérant de la même manière que pour la préparation du mannitate de chaux; on substitue seulement à cette base une quantité équivalente de baryte. Par l'addition de l'alcool, on a de même des flocons blancs qui tapissent les parois et qui finissent par se réunir au fond du vase, en constituant une espèce de sirop très-dense. Par des dissolutions réitérées dans l'eau et des précipitations par l'alcool faites

immédiatement, on purifie ce
grés à l'aide d'un courant d'
nique, cette substance présente

o,3275 de matière ont donné
o,3085 de matière ont donné
o,585 de matière ont donné
o,2745 de matière ont donné

D'où l'on déduit en cent

Baryte......
Mannite.....

La formule

exige :

Baryte.....
Mannite....

Ce corps se représente
et 2 équivalents de baryte
Ce composé barytique
qu'on l'obtient en le pré
au bain-marie jusqu'à
d'eau, devient complétem
pendant très-visqueux,
le tube qui le contient sa
on le chauffe au-dessus
augmente quatre à cinq
ment, il devient transpar
par le boursouflement,
dont il affecte tout à fait
pérature de 160 degrés,
dratation. Le poids de

pour 100, en opérant sur un échantillon desséché à froid, par un séjour de plusieurs semaines sous une cloche en présence de l'acide sulfurique concentré.

En effet, $0^{gr},573$ de matière ont perdu, à 160 degrés, 0,551 d'eau. Ce nombre répond à la formule

$$C^6H^7O^6,2BaO + 5HO,$$

laquelle exige 15,5 d'eau.

Ce corps est très-hygrométrique ; en effet, il a graduellement absorbé, en quarante jours, 63,5 d'eau.

Si l'on abandonne à elle-même une solution de mannitate de baryte, en opérant à l'abri de l'acide carbonique, il s'y forme au bout de quelque temps des cristaux d'hydrate de baryte.

En solution concentrée, ce mannitate se coagule à partir de 50 à 60 degrés, et devient complétement solide comme du blanc d'œuf ou de la cyclamine ; mais il ne se redissout qu'en partie par le refroidissement.

III. — *Combinaison de la mannite avec la strontiane.*

L'histoire de ce composé est complétement fixée par celle du mannitate de baryte : seulement, ce qui m'a fort étonné, c'est que ces deux combinaisons n'ont pas la même composition chimique, quoiqu'elles possèdent presque les mêmes propriétés physiques.

L'analyse, que je n'ai pu exécuter d'une manière exacte et satisfaisante, probablement à cause de la difficulté de purifier ce genre de produit, m'a fourni des chiffres un peu variables.

0,3555 de matière ont donné 0,127 de $SrOSO^3$.
0,218 de matière ont donné 0,176 de mannite.
0,3515 de matière ont donné 0,131 de $SrOSO^3$.
0,358 de matière ont donné 0,275 de mannite.

D'où l'on déduit en centièmes :

	I.	II.
Strontiane.......	20,1	21,0
Mannite.........	80,0	78,5
	100,1	99,5

La formule

$$SrO, 2C^6H^7O^6$$

exige :

Strontiane......	51,8	22,15
Mannite........	182,0	77,85
	233,0	100,00

Il est clair, d'après cela, qu'on a affaire à un bimannitate de strontiane analogue au bimannitate de chaux, qu'on a décrit plus haut.

Ce composé, après avoir été précipité par l'alcool, se présente sous forme d'une matière visqueuse et opaque, qui devient transparente par la chaleur; et selon l'eau qu'elle contient ou la manière dont elle vient d'être chauffée, elle reste transparente ou elle redevient opaque par le refroidissement. Si l'on élimine complétement son eau d'hydratation, on a un composé amorphe ayant l'aspect et la fragilité du verre.

La dessiccation de ce composé peut être portée à la température de 160 degrés, sans qu'il subisse aucune décomposition. Dans ces conditions la perte d'eau va jusqu'à 22 et 24 pour 100; ce qui correspond à peu près à 8 équivalents d'eau.

4gr,040 de matière de 100 à 160 degrés ont perdu 0,933 d'eau; ce qui fait en centièmes 23,1.

La formule

$$SrO, 2C^6H^7O^6 + 8HO$$

exige 23,5.

Ce mannitate de strontiane est très-hygrométrique; étant placé dans une atmosphère constamment humide et privée d'acide carbonique, il a gagné 63,4 pour 100 d'eau.

La solution de ce mannitate ne se trouble que faiblement par une ébullition prolongée.

En résumé, les combinaisons de la mannite avec la chaux, la baryte et la strontiane ainsi obtenues sont les suivantes :

Mannitate de chaux...........	$CaO, C^6H^7O^6$.
Mannitate de chaux hydraté	$CaO, C^6H^7O^6 + 2HO$.
Bimannitate de chaux..........	$CaO, 2C^6H^7O^6$.
Mannitate tricalcique	$3CaO, C^6H^7O^6$.
Mannitate bibarytique	$2BaO, C^6H^7O^6$.
Mannitate bibarytique hydraté...	$2BaO, C^6H^7O^6 + 5HO$.
Bimannitate de strontiane	$SrO, 2C^6H^7O^6$.
Bimannitate de strontiane hydraté.	$SrO, 2C^6H^7O^6 + 8HO$.

Qu'il me soit permis, en terminant, de témoigner ma reconnaissance à M. Balard, qui a bien voulu me permettre de commencer et de compléter ce travail dans son laboratoire du Collége de France.

REMARQUES SUR L'OXYDATION PAR L'IODE DE DIVERS COMPOSÉS DU SOUFRE ET DE L'ARSENIC;

PAR M. L. PÉAN DE SAINT-GILLES.

1. Les recherches de Dupasquier ont formulé avec précision la réaction de l'iode sur les sulfures alcalins, et elles ont ainsi créé un nouveau mode d'analyse de ces composés, fondé sur l'emploi des procédés volumétriques de Gay-Lussac. Dans cette réaction, remarquable par sa simplicité, l'iode se substitue au soufre équivalent pour équivalent, et le soufre se sépare entièrement à l'état libre.

Il était donc naturel d'espérer que l'analyse des eaux minérales sulfureuses, sans rien perdre de son exactitude, se trouverait tout à fait simplifiée par cette méthode, et les

applications que Dupasquier s'empressa d'entreprendre dans ce but ne parurent soulever d'abord aucune difficulté.

Cependant quelques objections se produisirent bientôt. MM. Aubergier et Fontan firent remarquer avec raison que la présence des sulfites et des hyposulfites introduirait nécessairement une cause d'erreurs dans le dosage du soufre des sulfures; en effet les sulfites, traités par l'iode libre, en absorbent un équivalent pour se transformer en sulfites, et les hyposulfites, ainsi que l'ont fait voir MM. Fordos et Gélis, se convertissent en tétrathionates, par la combinaison de la moitié de leur base avec un demi-équivalent d'iode.

C'est pour tenir compte de ces éléments accessoires de la réaction que M. Filhol a proposé de titrer d'abord l'eau sulfureuse à l'état naturel, et de l'essayer de nouveau après l'avoir désulfurée au moyen d'un sel de zinc, la différence des deux dosages devant indiquer la proportion de soufre combinée à l'état de sulfure; mais il n'a pas tardé à s'apercevoir que d'autres influences peuvent encore modifier d'une manière sensible la proportion d'iode absorbée par le composé sulfuré. Il a ainsi reconnu que les mélanges de sulfure, de carbonate et de silicate alcalin décolorent un volume de teinture d'iode plus considérable que ne le feraient les dissolutions de ces différents sels essayés séparément; mais tout en évitant cette nouvelle cause d'erreur, par l'emploi du chlorure de barium qui précipite les carbonates et les silicates, M. Filhol s'est abstenu d'interpréter l'anomalie en apparence assez singulière que l'expérience lui avait révélée. L'enchaînement des observations suivantes permettra, je pense, d'éclaircir ce point encore obscur.

J'ai préparé séparément des dissolutions de sulfure de sodium, d'hyposulfite, de sulfite et d'arsénite de soude purs dans l'eau distillée; tous ces sels sont susceptibles d'être oxydés par l'iode. Des volumes toujours égaux de ces disso-

lutions ont été titrés au moyen d'une liqueur normale d'iodure de potassium ioduré. On a ajouté à chaque échantillon un même poids de bicarbonate de soude ou de potasse, après s'être assuré que ceux-ci étaient absolument sans action sur la teinture d'iode, et l'on a titré de nouveau. Les résultats comparés de ces deux séries d'essais, d'ailleurs plusieurs fois répétés, sont représentés dans le tableau suivant :

	Iode absorbé			
	Sulfure.	Hyperposulfite.	Sulfite.	Arsénite.
Sans bicarbonate..	112	113	130	118
Avec bicarbonate..	123	119	130	118

Ces nombres établissent une différence d'action bien tranchée entre les deux premiers sels et les deux derniers. Si l'on réfléchit qu'au contact de l'iode, le sulfite et l'arsénite de soude sont entièrement suroxydés, ce qui n'a lieu ni pour le sulfure, ni pour l'hyposulfite, on pourra dès lors soupçonner que le bicarbonate ait eu pour effet de fixer sur ceux-ci un excès d'oxygène, et de favoriser, en vertu de son alcalinité, la production d'une quantité correspondante d'acide sulfurique aux dépens du soufre libre ou de l'acide tétrathionique formés par l'action directe de l'iode.

L'expérience a vérifié cette prévision, et dans toutes les circonstances où la proportion d'iode absorbée par un sulfure ou par un hyposulfite a été accrue sous une influence alcaline, j'ai constaté la présence de l'acide sulfurique dans les produits ; à la vérité, la proportion de cet acide n'est jamais bien considérable, mais on peut l'augmenter en versant le sulfure ou l'hyposulfite mélangé de carbonate dans la solution d'iode maintenue en excès. Dans un dosage direct où l'acide sulfurique provenant d'un sulfure a été pesé à l'état de sulfate de baryte, la suroxydation ainsi produite a représenté les 7 centièmes du soufre total.

2. J'ai cherché si les conditions qui précèdent s'appliquent également aux sulfoxyarséniates. En effet, les sulfoxyarséniates peuvent être représentés précisément comme les hyposulfites, par un acide oxydable par l'iode, uni à une certaine proportion de soufre :

$$\underbrace{S^2O^2\,NaO}_{\text{Hyposulfite.}} = \underbrace{SO^2\,NaO}_{\text{Sulfite.}} + S$$

$$\underbrace{AsO^3S^2\,KO}_{\text{Sulfoxyarséniate.}} = \underbrace{AsO^3\,KO}_{\text{Arsénite.}} + S^2$$

Pour rendre compte des résultats auxquels je suis arrivé, j'examinerai successivement :

1°. L'action de l'iode sur l'acide arsénieux.

2°. L'action de l'acide iodhydrique sur l'acide arsénique.

3°. L'action de l'iode sur le mélange d'un sulfoxyarséniate avec un acide.

4°. L'action de l'iode sur le sulfoxyarséniate neutre.

5°. L'action de l'iode sur ce même sel en présence d'un bicarbonate alcalin.

1°. L'iode n'agit pas sur l'acide arsénieux dans une liqueur acide ; dans un milieu rendu alcalin par un bicarbonate, il produit de l'arséniate. Ces faits sont bien connus.

2°. L'acide iodhydrique décompose l'acide arsénique avec production d'acide arsénieux et d'iode libre (Mohr, *Traité d'analyse chimique par liqueurs titrées*),

$$AsO^5 + 2\,HI = AsO^3 + I^2 + 2\,HO.$$

Ce phénomène ne se produit que dans une liqueur acide; c'est en quelque sorte la contre-partie du phénomène précédent. J'ajouterai que l'arséniate de potasse n'absorbe pas l'iode libre.

3°. Si l'on mélange le sulfoxyarséniate avec un acide, et si l'on ajoute de l'iode à la liqueur, l'iode n'est pas absorbé, ce qui s'explique aisément si l'on remarque que le sulfoxy-

arséniate est décomposé par l'acide avec formation de soufre et d'acide arsénieux :

$$\underbrace{AsO^3S^2KO}_{\text{Sulfoxyarséniate.}} + HCl = KCl + \underbrace{AsO^3}_{\text{Acide arsénieux.}} + S^2 + HO.$$

Or nous venons de rappeler que l'acide arsénieux n'absorbe pas l'iode.

4°. L'iode agissant sur le sulfoxyarséniate de potasse isolé, s'absorbe sensiblement dans la proportion de 1 équivalent ($1^{éq},13$ dans une expérience). Ce résultat s'explique par les précédents : en effet, l'alcali du sel absorbe une proportion d'iode correspondante, ce qui met à nu 1 équivalent d'oxygène, lequel oxyde la moitié de l'acide sulfoxyarsénique; par suite, la liqueur devient acide, et l'on rentre dans le troisième cas, c'est-à-dire dans la décomposition de l'acide sulfoxyarsénique en acide arsénieux et en soufre. Voici l'équation du phénomène total :

$$2(AsO^3S^2KO) + 2I = 2KI + AsO^5 + AsO^3 + S^4.$$

5°. Si l'on traite le sulfoxyarséniate par l'iode en présence d'un bicarbonate alcalin, il absorbe une proportion d'iode constamment supérieure à 2 équivalents. Cette proportion est donc supérieure à celle qui répond à la formation de l'arséniate de potasse; en effet, si le sel se décomposait purement et simplement en soufre et arsénite, ce dernier étant le seul corps ultérieurement oxydable par l'iode, on aurait l'équation

$$AsO^3S^2KO + KO, HO, 2CO^2 + I^2 = 2KI + AsO^5 + S^2 + HO + 2CO^2.$$

Mais la proportion d'iode absorbée, supérieure à 2 équivalents, répond nécessairement à l'oxydation d'une certaine quantité de soufre. En effet, j'ai constamment vérifié la production de l'acide sulfurique dans cette réaction; dans une expérience effectuée sur 2 grammes de sel, cette pro-

duction d'acide sulfurique a porté sur les 6 centièmes du soufre total. C'est là un phénomène d'entraînement analogue à celui que j'ai signalé plus haut dans l'oxydation des sulfures et des hyposulfites.

SUBSTITUTION DE L'AZOTE A L'HYDROGÈNE;

PAR M. P. GRIESS.

On doit à M. Piria la découverte de l'action remarquable que l'acide nitreux exerce sur les dérivés de l'ammoniaque. Ce réactif, employé pour la première fois dans la transformation de l'asparagine en acide malique

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^6)''\\ H^4\end{matrix}\right\}Az^2}_{\text{Asparagine.}} + 2\,AzO^3 = H^2O^2 + 4\,Az + \underbrace{\left.\begin{matrix}(C^8H^4O^6)''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Acide malique.}},$$

est devenu d'une grande importance pour l'étude des corps azotés, en nous permettant d'éliminer à l'état d'alcool ou d'acide les radicaux des amines et des amides.

Le procédé de M. Piria consiste à faire réagir l'acide nitreux sur les solutions aqueuses des corps azotés. La destruction de la molécule azotée se manifeste tout de suite par le dégagement du gaz azote.

J'ai trouvé que la réaction s'accomplit d'une manière assez différente, si l'acide nitreux agit sur les composés amidés en présence de l'alcool ou de l'éther. Dans ce cas, il ne dégage pas une trace d'azote. En effet, en examinant le produit de la réaction, on trouve que le corps soumis à l'acide nitreux a perdu 3 molécules d'hydrogène, qui sont remplacées par 1 molécule triatomique d'azote, l'hydrogène de la matière et l'oxygène de l'acide nitreux étant séparés à l'état d'eau.

Je prends la liberté de soumettre à l'Académie quelques exemples de cette nouvelle réaction, qui paraît d'une application assez générale.

L'action de l'acide nitreux sur la solution alcoolique de l'*acide picramique* (*acide amidonitrophénique*) donne naissance à une masse de cristaux jaunes, qu'on purifie facilement par une cristallisation dans l'alcool; paillettes jaune d'or, indifférentes aux réactifs colorés, qui font explosion par la chaleur, renfermant :

$$C^{12}H^{2}Az^{4}O^{10}.$$

La formation de cette matière est représentée par l'équation

$$\underbrace{C^{12}H^{5}Az^{3}O^{10}}_{\text{Acide picramique.}} + AzO^{3} = 3HO + \underbrace{C^{12}H^{2}Az^{4}O^{10}}_{\text{Nouvelle matière.}}.$$

L'*acide amidochloronitrophénique*, soumis à la même réaction, éprouve une transformation semblable; il se forme un corps indifférent, cristallisant en prismes rouges :

Acide amidochloronitrophénique..	$C^{12}H^{5}ClAz^{2}O^{6}$,
Prismes rouges................	$C^{12}H^{2}ClAz^{3}O^{6}$.

L'*acide diphénamique* de MM. Gerhardt et Laurent m'a fourni des résultats analogues. La molécule de cet acide dibasique perd 6 équivalents d'hydrogène, et fixe 2 molécules d'azote :

Acide diphénamique.............	$C^{24}H^{12}Az^{4}O^{12}$,
Nouvelle matière................	$C^{24}H^{6}Az^{6}O^{12}$.

Dans les exemples que j'ai cités, la molécule du corps azoté se décompose avec 1 ou 2 équivalents d'acide nitreux; très-souvent la réaction s'accomplit entre 1 équivalent d'acide nitreux et 2 molécules du corps azoté.

On sait qu'en présence de l'eau l'acide nitreux transforme la phénylamine en alcool phénique. Une solution

de phénylamine dans l'alcool faible, traitée par l'acide nitreux, ne tarde pas à déposer une belle cristallisation de paillettes jaunes renfermant

$$C^{24}H^{11}Az^{3},$$

qui se forment selon l'équation suivante :

$$\underbrace{2C^{12}H^{7}Az}_{\text{Phénylamine.}} + AzO^{3} = 3HO + \underbrace{C^{24}H^{11}Az^{8}}_{\text{Nouvelle matière.}}.$$

C'est une substance indifférente très-fusible, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'action de l'acide nitreux sur la nitrophénylamine (modification obtenue en traitant la benzine dinitrique par l'acide sulfurique) donne naissance à une substance analogue, cristallisée en aiguilles rouges :

Deux équivalents de nytrophénylamine. $C^{24}H^{12}(AzO^{4})^{2}Az^{2}$,
Aiguilles rouges.................... $C^{24}H^{9}(AzO^{4})^{2}Az^{3}$.

Les acides amidés de la série benzoïque, toluique, cuminique et anisîque, qui ont fixé récemment l'attention des chimistes par les belles recherches de M. Cahours, m'ont fourni des résultats semblables à ceux que j'ai obtenus avec la phénylamine et la nitrophénylamine.

Une solution alcoolique de l'acide benzamique, soumise à un courant d'acide nitreux, se prend en une masse de cristaux aciculaires d'un jaune clair. Ces cristaux renferment

$$C^{28}H^{11}Az^{3}O^{8}.$$

Ils se forment selon l'équation

$$\underbrace{2C^{14}H^{7}AzO^{4}}_{\text{Acide benzamique.}} + AzO^{3} = 3HO + \underbrace{C^{28}H^{11}Az^{3}O^{8}}_{\text{Nouvelle matière.}}.$$

La substance qui se forme par l'action de l'acide nitreux sur l'acide benzamique est un acide dibasique. Elle est

insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et l'éther.

Le sel potassique

$$C^{28}(H^9K^2)Az^3O^8$$

cristallise en aiguilles blanches. L'éther éthylique

$$C^{28}[H^9(C^4H^5)^2]Az^3O^8$$

s'obtient en prismes magnifiques d'une couleur jaune, en traitant la solution alcoolique de l'éther benzamique par l'acide nitreux.

L'action de l'acide nitreux sur une solution alcoolique d'acide anisamique donne naissance à une poudre amorphe d'une couleur jaune-verdâtre, insoluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther. C'est un acide dibasique semblable, quant à sa formation et à sa constitution, à l'acide obtenu par l'acide benzamique :

Deux équivalents de l'acide anisamique..	$C^{32}H^{18}Az^2O^{12}$,
Nouvel acide......................	$C^{32}H^{15}Az^3O^{12}$.

L'éther éthylique de cet acide, obtenu par l'action de l'acide nitreux sur l'éther anisamique, cristallise en beaux prismes jaunes renfermant

$$C^{32}[H^{13}(C^4H^5)^2]Az^3O^{12}.$$

En traitant les solutions alcooliques de l'acide toluamique et de l'acide cuminamique par l'acide nitreux, on produit des acides dibasiques analogues. Le dérivé de l'acide toluamique cristallise en aiguilles jaunes :

Deux équivalents de l'acide toluamique...	$C^{32}H^{18}Az^2O^8$,
Nouvel acide......................	$C^{32}H^{15}Az^2O^8$.

Le produit qu'on obtient par l'acide cuminique ressemble au dérivé de l'acide benzamique. C'est une matière très-

instable :

Deux équivalents de l'acide cuminique... $C^{40}H^{26}Az^{2}O^{8}$,
Nouvel acide........................ $C^{40}H^{23}Az^{3}O^{8}$.

Les substances qui forment le sujet de cette Note appartiennent, comme on voit, à une nouvelle classe de corps organiques. Je m'occupe dans ce moment de l'étude des scissions remarquables que ces corps subissent sous l'influence des agents chimiques et surtout des acides, et jusqu'à ce que cette étude soit terminée, je m'abstiendrai d'énoncer une théorie générale de leur constitution. Mais je citerai, en terminant, quelques rapprochements qui, même dès à présent, me paraissent de nature à fixer le point de vue sous lequel ces substances doivent être considérées.

En admettant que dans les corps que j'ai décrits l'azote se substitue à 3 équivalents d'hydrogène, on pourrait représenter la substance qui dérive de la phénylamine, par la formule suivante :

$$C^{24}H^{11}Az^{3} = \left\{\begin{matrix} (C^{12}H^{5})^{2} \\ Az)''' \\ (H \end{matrix}\right\} Az^{2}.$$

Elle correspondrait, parmi les diamides, à la diamine obtenue par M. Hofmann dans l'action du chloroforme sur la phénylamine :

$$\text{Formyldiamine diphénylique.....} \left\{\begin{matrix} (C^{12}H^{5})^{2} \\ (C^{2}\ H)''' \\ H \end{matrix}\right\} Az^{2}.$$

D'une manière semblable, on pourrait envisager le dérivé de l'acide benzamique comme correspondant à 2 molécules d'oxyde d'ammonium :

$$C^{28}H^{11}Az^{3}O^{8} = \left.\begin{matrix} [(C^{14}H^{4}O^{4})^{2''}(Az)'''(HAz^{3})] \\ H^{2} \end{matrix}\right\} O^{4},$$

comme un acide diamidé occupant à l'extrémité électroné-

gative de la série du diammonium une place analogue à celle qui, à l'extrémité électropositive, appartient aux bases diatomiques phosphorées et azophosphorées récemment découvertes par M. Hofmann.

Cette manière de voir explique à la fois la nature dibasique de ce corps et la réunion dans sa formation de 2 molécules d'acide benzamique et de 1 équivalent d'acide nitreux.

Les expériences que je viens de décrire ont été faites aux laboratoires de M. Kolbe à Marbourg, et de M. Hofmann à Londres.

REMARQUES SUR LES AZOTATES DE FER;

Par M. A. SCHEURER-KESTNER.

Quand la dissolution d'un azotate de fer est abandonnée à elle-même pendant un temps assez long, il arrive quelquefois qu'elle se prend en gelée, et paraît se troubler. En étendant d'eau le liquide ainsi modifié, la gelée disparaît, et on obtient une liqueur limpide par transparence et trouble par réflexion, ayant beaucoup d'analogie avec celle de l'acétate ferrique modifié par la chaleur dont on doit la connaissance à M. Péan de Saint-Gilles (1). On sait que la modification allotropique de l'oxyde de fer a été obtenue au moyen de l'acétate ferrique, en soumettant ce sel à l'action prolongée de la chaleur de 100 degrés. J'ai soumis dans le même but, à l'action de l'eau bouillante, l'azotate de fer neutre et les deux azotates basiques solubles dont j'ai donné précédemment les propriétés et la préparation (2). Ces sels

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* tome XLVI, page 47.
(2) *Annales de Chimie et de Physique,* tome LV, page 330.

ont été renfermés dans des tubes scellés, et plongés dans un bain-marie entretenu à l'ébullition. Au bout de quelques heures la couleur des deux sels basiques s'était considérablement modifiée, du rouge brun elle avait passé au rouge brique; la dissolution, limpide par transparence, paraissait trouble, vue par réflexion. En débouchant les tubes, il ne se manifestait aucune odeur d'acide azotique; mais les sels basiques avaient acquis de nouvelles propriétés. Une goutte d'acide sulfurique ou chlorhydrique, ou d'une dissolution de sulfate de soude ou de potasse, y occasionnait un précipité, tandis qu'avant d'être soumis à l'action de la chaleur, ces sels n'étaient précipitables que par les acides azotique ou chlorhydrique concentrés, et nullement par le sulfate de soude. Après dix heures d'ébullition, une portion de l'azotate tribasique Fe^2O^3, NO^5, séparé du précipité au moyen du sulfate de soude, donnait à l'analyse les nombres suivants :

12gr,525 du liquide ont produit 1,186 oxyde ferrique, et 2,022 carbonate de chaux, égale 2,2039 NO^5;

Ou en centièmes :

NO^5..........	17,60
Fe^2O^3........	9,88
Eau..........	72,52

L'oxyde de fer et l'acide azotique s'y trouvent dans le rapport 1:1,781, tandis que primitivement ce rapport était :: 1:0,68. Au bout de 72 heures d'exposition à la chaleur, le liquide, séparé du précipité comme précédemment, présentait la composition de l'azotate de fer à 3 équivalents d'acide. Là s'arrête l'action de la chaleur; l'azotate neutre n'a pas été modifié même par une exposition à 100 degrés prolongée pendant 144 heures. Les deux sels basiques sont donc seuls susceptibles de se modifier.

Le précipité obtenu par le sulfate de soude, séché sur de la porcelaine dégourdie, et par un courant d'air sec, forme

de petites plaques noires insolubles dans les acides concentrés, mais très-solubles dans l'eau pure, en reproduisant une dissolution trouble par réflexion et limpide par transparence. Cette remarquable dissolution ne donne plus avec les ferrocyanures et les sulfocyanures les réactions caractéristiques des sels de fer, et peut être reprécipitée par les acides et le sulfate de soude en reproduisant de nouveau l'oxyde de fer soluble. Cet oxyde a donné à la calcination des nombres qui se rapprochent beaucoup de ceux de M. Péan de Saint-Gilles.

0gr,583 de matière ont produit 0,524 d'oxyde,

Ou en centièmes :

Fe^2O^3	89,88
HO	10,12

La formule

$$Fe^2 O^3 HO$$

exige :

Fe^2O^3	89,89
HO	10,11

Oxyde précipité après 144 heures d'ébullition.

0gr,682 de matière ont produit 0,626 d'oxyde,

Ou en centièmes :

Fe^2O^3	91,70
HO	8,30

Ainsi la chaleur exerce sur les deux azotates basiques une action analogue à celle qu'elle produit sur l'acétate ferrique, à cette différence près, que tandis que l'acétate ferrique est décomposé d'une manière complète en oxyde ferrique et acide acétique, les azotates basiques sont décomposés en oxyde et azotate neutre, ce dernier sel résistant à la décomposition.

La lumière exerce sur ces corps la même action que la chaleur, et c'est à cet agent qu'il faut rapporter les décompositions qui se produisent quelquefois dans des dissolutions exposées à l'air pendant quelque temps. Trois flacons, convenablement bouchés et contenant les trois azotates solubles, ont été soumis à l'insolation pendant cinq mois (du 21 décembre 1858 au 21 mai 1859). L'azotate de fer neutre avait conservé sa limpidité et sa composition primitives, tandis que les deux sels basiques ont été modifiés en grande partie. Déjà au bout de trois mois d'exposition, les liqueurs étaient devenues précipitables par l'acide sulfurique et le sulfate de soude. Les mêmes sels, laissés à dessein dans l'obscurité pendant le même temps, se sont parfaitement conservés sans subir de changement dans leur composition.

Il existe ainsi une différence notable entre la décomposition qu'éprouvent ces sels à la chaleur de l'eau bouillante, et celle provoquée par leur propre ébullition; puisque d'un côté ils se décomposent sans perdre d'éléments, tandis que d'un autre côté ils se dédoublent en sel plus basique et acide libre qui se dégage.

RECHERCHES SUR LE SUCRE FONDU ET SUR UN PRINCIPE NOUVEAU, LA SACCHARIDE (1);

PAR M. A. GÉLIS.

Lorsqu'on chauffe rapidement le sucre à la température de 160 degrés, il est possible, avec beaucoup de précautions, d'obtenir, comme l'a fait Berzelius, un liquide capable de reproduire le sucre à l'état cristallisé; toutefois, même dans ce cas, une quantité notable a éprouvé une altération profonde. Si après la fusion on maintient pendant quelque

(1) Extrait des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XLVIII, page 1062.

temps l'action de la chaleur, la totalité du sucre ne tarde pas à changer d'état. Cette altération se produit sans perte de poids : le sucre altéré est donc formé des mêmes éléments et en même nombre que le sucre cristallisable, l'arrangement seul a changé. Je vais indiquer en quoi consistent ces changements.

Le sucre fondu a l'apparence du sucre des fruits; cependant ce n'est pas seulement un glucose. Les glucoses ont pour formule $C^{12} H^{12} O^{12}$ et il est impossible de supposer la formation d'un corps de cette composition aux dépens du sucre cristallisable $C^{12} H^{11} O^{11}$, dans des conditions où l'eau extérieure ne peut intervenir, sans admettre que l'eau nécessaire est empruntée au sucre lui-même et qu'il se forme en même temps un corps moins hydraté que lui.

Il ne m'est pas possible de parler ici des moyens analytiques employés; il me suffira de dire que j'ai pu constater (1) :

1°. Que par la simple fusion le sucre perd pour moitié la propriété de fermenter;

2°. Qu'un poids donné de sucre fondu ne réduit que la moitié de la quantité de liqueur cupropotassique qui serait employée par un poids égal de glucose ou de sucre interverti;

3°. Que cependant les acides étendus modifient le sucre fondu de telle sorte, qu'après leur action il se comporte en présence du ferment et des réactifs réductibles comme les glucoses ordinaires.

J'ai conclu de ces faits que la fermentation sépare du sucre fondu une substance nouvelle, moins hydratée que le sucre et que j'ai nommée *saccharide*.

La production de la saccharide est très-facile à expliquer, en la représentant par $C^{12} H^{10} O^{10}$, d'après la formule

$$2\,(C^{12}H^{11}O^{11}) = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Saccharide.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(1) Ces recherches seront données plus tard dans tout leur développement.

Sous l'influence de la chaleur, le sucre se dédouble, une moitié perd de l'eau, mais cette eau, au lieu de se dégager, se porte sur l'autre moitié du sucre et le change en glucose. Par la fermentation, on détruit le glucose, et la saccharide pure reste en dissolution.

Si, connaissant la quantité de saccharide contenue dans une liqueur, on examine cette liqueur au saccharimètre, on reconnaît : que la saccharide est dextrogyre, que son pouvoir rotatoire est faible, de + 15 degrés environ, et qu'elle en acquiert un très-prononcé à gauche par l'action des acides ; il est probable qu'elle est alors transformée en l'élément gauche du sucre interverti.

Lorsqu'on évapore la dissolution de saccharide, soit à feu nu, soit dans le vide, on obtient un sirop qui, conservé pendant plus d'une année, dans un lieu sec, n'a donné aucun signe de cristallisation.

Du reste, ce sirop ne représente pas entièrement la matière contenue dans la dissolution obtenue par la fermentation du sucre fondu, car l'eau, surtout à la température de l'ébullition, transforme lentement la saccharide de la même manière que les acides. Il en résulte que la saccharide, qui est dextrogyre dans sa dissolution pure, peut paraître inactive et même lévogyre lorsque cette dissolution a été conservée pendant quelque temps ou lorsqu'elle a été obtenue en reprenant par l'eau la saccharide sirupeuse.

Cette observation est également applicable à la dissolution du sucre fondu, et peut expliquer quelques observations antérieures contradictoires en apparence.

Le sucre fondu, examiné au saccharimètre, a éprouvé une déviation à droite, très-rapprochée de celle qu'indiquerait un mélange à parties égales de glucose et de saccharide, elle a varié entre + 35 et + 38.

Le pouvoir rotatoire du sucre fondu interverti m'a donné également des indications dans le même sens.

Le rapport simple qui existe dans le sucre fondu entre

les deux substances qui le composent, m'a fait penser un moment que ces deux substances s'y trouvaient à l'état de combinaison. Les observations de M. Dubrunfaut sur le sucre de canne et surtout le beau travail de M. Berthelot sur le mellitose, dans lequel ce dernier a fait connaître un sucre cristallisé résoluble en deux sucres différents, que l'on peut séparer par la fermentation, rendaient cette supposition raisonnable. Mais toutes les expériences que j'ai faites jusqu'à présent, au moyen des dissolvants, ont été contraires à cette opinion.

Le rapport simple, normal, que j'ai signalé entre la saccharide et le glucose, se présente toujours lorsque la fusion du sucre a été bien conduite; mais si l'opération a langui, ou bien si l'on a maintenu le sucre avec intention pendant très-longtemps à la température de 160 degrés, on le voit se colorer de plus en plus, bien que la balance n'indique toujours aucune perte de poids, et il se fait dans la masse une seconde métamorphose, cette fois aux dépens de la saccharide. Elle perd de l'eau et se transforme en caramélane qui colore fortement le produit ; cette eau ne se dégage pas tant qu'elle trouve de la saccharide à hydrater et à transformer en glucoses.

En résumé, on voit que le sucre peut éprouver diverses métamorphoses avant de donner naissance aux produits colorés qui constituent le caramel.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Du mouvement de l'électricité dans les conducteurs ; par M. Kirchhoff [1].

On sait que M. Kirchhoff est parvenu à déduire des principes ordinaires de l'électricité statique les formules connues de Ohm qui représentent la propagation d'un courant dans un circuit où la distribution de l'électricité libre est arrivée à un état stationnaire. Son nouveau travail a pour objet l'état variable par où passent la distribution de l'électricité libre et la propagation du courant avant d'arriver à un état stationnaire. La manière dont un courant s'établit ou se détruit dans un circuit donné, et par conséquent toutes les questions qui se rapportent à ce qu'on est convenu d'appeler la vitesse de l'électricité, rentrent dans le cadre de ces recherches.

Soit un conducteur de forme quelconque. Désignons par x, y, z les coordonnées d'un de ses points et proposons-nous d'évaluer la force électromotrice qui existe en ce point à une époque donnée. Cette force électromotrice aura une double origine : 1° l'action de l'électricité libre du conducteur sur l'électricité contenue au point considéré;

---

[1] *Poggendorff's Annalen*, tome C, page 193, et tome CII, page 529; février et décembre 1857. Le premier Mémoire de M. Kirchhoff traite seulement le cas particulier d'un fil conducteur; le second traite le cas général d'un conducteur quelconque : c'est de celui-ci surtout que nous donnons l'analyse.

2° l'action inductrice résultant de ce qu'en tous les points du conducteur l'intensité du courant est incessamment variable. Occupons-nous d'abord d'évaluer la première partie de la force électromotrice. Si l'on appelle Ω la *fonction potentielle* de l'électricité libre [1], $-\frac{d\Omega}{dx}$, $-\frac{d\Omega}{dy}$ et $-\frac{d\Omega}{dz}$ sont les composantes parallèles aux axes de l'action de l'électricité libre sur une masse d'électricité positive égale à l'unité concentrée au point (x, y, z), ces composantes étant prises positivement quand elles agissent dans le sens où les coordonnées sont croissantes, et négativement dans le cas contraire. Les composantes de l'action exercée sur l'unité d'électricité négative seront égales et contraires aux précédentes; les différences des composantes parallèles à un même axe, c'est-à-dire $-2\frac{d\Omega}{dx}$, $-2\frac{d\Omega}{dy}$, et $-2\frac{d}{dz}$, seront les composantes de la première partie de la force électromotrice, rapportée aux unités absolues de M. Weber. Pour déterminer la deuxième partie de la force électromotrice, nous ferons usage de la formule de M. Weber relative aux actions inductrices qui résultent des changements d'intensité d'un courant. On sait que d'après cette formule, si di' est la variation d'intensité du courant i' qui a lieu en un temps dt dans un élément de fil conducteur ds', r la distance de l'élément ds' à un autre élément ds, θ et θ' les angles des éléments ds et ds' avec la droite qui les joint, et c^2 une constante positive [2], la force électromotrice développée en un point de l'élément ds est

$$-\frac{8}{c^2}\frac{di'}{dt}\frac{ds'}{r}\cos\theta\cos\theta'.$$

(1) *Voyez* pour la définition de cette expression les Mémoires de MM. Clausius et Kirchhoff déjà analysés dans ces *Annales*.

(2) La constante c^2 a, suivant M. Weber, une signification théorique qu'il n'est pas inutile de rappeler. M. Weber a expliqué les phénomènes électrodynamiques et les phénomènes d'induction en supposant que l'action réci-

Par conséquent, si en un autre point (x', y', z') du conducteur on désigne par $u'\,dy'\,dz'\,dt$, $v'\,dx'\,dz'\,dt$, et $w'\,dx'\,dy'\,dt$ les flux d'électricité qui traversent dans le temps dt les trois éléments $dy\,dz'$, $dx'\,dz'$, $dx'\,dy'$, perpendiculaires aux trois axes, qui ont leur sommet commun en ce point, ou si, pour se servir d'une expression fréquemment usitée dans cette théorie, on représente par u', v', w' les *densités* des trois composantes du courant au point (x', y', z'), il est facile de voir qu'une variation $\frac{du'}{dt}dt$ de la composante u' induira au point (x, y, z) une force électromotrice qui aura pour composantes parallèles aux axes :

$$-\frac{8}{c^2}\frac{du'}{dt}dy'\,dz'\frac{dx'}{r}\frac{(x-x')^2}{r^2} = -\frac{8}{c^2}\frac{dx'\,dy'\,dz'}{r^3}(x-x')^2\frac{du'}{dt},$$

$$-\frac{8}{c^2}\frac{du'}{dt}dy'\,dz'\frac{dx'}{r}\frac{x-x'}{r}\frac{(y-y')}{r}$$

$$= -\frac{8}{c^2}\frac{dx'\,dy'\,dz'}{r^3}(x-x')(y-y')\frac{du'}{dt},$$

$$-\frac{8}{c^2}\frac{du'}{dt}dy'\,dz'\frac{dx'}{r}\frac{(x-x')}{r}\frac{(y-y')}{r}$$

$$= -\frac{8}{c^2}\frac{dx'\,dy'\,dz'}{r^3}(x-x')(z-z')\frac{du'}{dt},$$

en faisant

$$r^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2.$$

Les variations de v' et w' donneront six composantes de l'action inductrice d'une expression analogue, de manière

---

proque de deux molécules électriques dépendait non-seulement de leur distance, mais de leur vitesse relative. Dans cette hypothèse c représente la vitesse relative que devraient avoir deux molécules électriques pour n'exercer aucune action l'une sur l'autre. L'exactitude de la formule est d'ailleurs assurée par sa conformité avec l'expérience, indépendamment de toute idée théorique.

qu'en définitive les composantes de la force électromotrice induite en un temps dt au point (x, y, z) par les variations d'intensité et de direction du flux électrique qui passe au point (x', y', z') seront

$$-\frac{8}{c^2}\frac{dx'\,dy'\,dz'}{r^3}(x-x')$$
$$\times\left[(x-x')\frac{du'}{dt}+(y-y')\frac{dv'}{dt}+(z-z')\frac{dw'}{dt}\right],$$
$$-\frac{8}{c^2}\frac{dx'\,dy'\,dz'}{r^3}(y-y')$$
$$\times\left[(x-x')\frac{du'}{dt}+(y-y')\frac{dv'}{dt}+(z-z')\frac{dw'}{dt}\right],$$
$$-\frac{8}{c^2}\frac{dx'\,dy'\,dz'}{r^3}(z-z')$$
$$\times\left[(x-x')\frac{du'}{dt}+(y-y')\frac{dv'}{dt}+(z-z')\frac{dw'}{dt}\right].$$

On déduit de là aisément que si l'on pose

$$\mathrm{U}=\int\int\int\frac{dx'\,dy'\,dz'}{r^3}(x-x')[u'(x-x')+v'(y-y')+w'(z-z')],$$
$$\mathrm{V}=\int\int\int\frac{dx'\,dy'\,dz'}{r^3}(y-y')[u'(x-x')+v'(y-y')+w'(z-z')],$$
$$\mathrm{W}=\int\int\int\frac{dx'\,dy'\,dz'}{r^3}(z-z')[u'(x-x')+v'(y-y')+w'(z-z')],$$

les intégrales triples étant étendues à tout le volume du corps, les composantes de l'action inductrice totale exercée au point (x, y, z) seront $-\frac{8}{c^2}\frac{d\mathrm{U}}{dt}$, $-\frac{8}{c^2}\frac{d\mathrm{V}}{dt}$, et $-\frac{8}{c^2}\frac{d\mathrm{W}}{dt}$.

Or on sait que l'intensité d'un courant électrique stationnaire est représentée en un point quelconque de son circuit par la formule $-2k\sigma\frac{d\Omega}{ds}$, où k représente la con-

ductibilité, σ la section du fil, et Ω la fonction potentielle de l'électricité libre, de façon que $-2\frac{d\Omega}{ds}$ soit la valeur de la force électromotrice au point où la fonction potentielle a la valeur Ω. Le rapport de l'intensité du courant à la section, ou la densité du courant, est donc égal au produit de la force électromotrice par le coefficient de conductibilité. Si l'on admet qu'il en soit de même dans l'état variable qui précède l'état stationnaire, on aura, en appelant u, v, w les densités des composantes du courant au point (x, y, z),

$$(1) \qquad u = -2k\left(\frac{d\Omega}{dx} + \frac{4}{c^2}\frac{dU}{dt}\right),$$

$$(2) \qquad v = -2k\left(\frac{d\Omega}{dy} + \frac{4}{c^2}\frac{dV}{dt}\right),$$

$$(3) \qquad w = -2k\left(\frac{d\Omega}{dz} + \frac{4}{c^2}\frac{dW}{dt}\right).$$

Lorsque l'état électrique est devenu stationnaire, il n'y a d'électricité libre qu'à la surface du conducteur. Il n'est pas évident, ni même probable qu'il en soit de même dans l'état variable qui précède l'état stationnaire, et par conséquent dans l'expression de la fonction potentielle, on devra faire entrer les termes qui proviennent de l'électricité libre à l'intérieur du corps aussi bien que ceux qui proviennent de l'électricité libre à sa surface. Si donc l'on désigne par ε' la densité de l'électricité libre au point (x', y', z') et par e' celle de l'électricité libre sur un élément d^2S' de la surface extérieure, la fonction potentielle sera exprimée par

$$(4) \qquad \Omega = \int\int\int \frac{\varepsilon'\, dx'\, dy'\, dz'}{r} + \int\int \frac{e'\, d^2S'}{r},$$

l'intégrale triple étant étendue à tout le volume du corps et l'intégrale double à toute sa surface.

Enfin en exprimant en fonction de u, v, w l'accroissement de la densité électrique au point (x, y, z), on obtient

l'équation

$$(5)\qquad \frac{du}{dx} + \frac{dv}{dy} + \frac{dw}{dz} = -\frac{1}{2}\frac{d\varepsilon}{dt},$$

analogue à l'équation de continuité de l'hydrodynamique. La même détermination effectuée pour un point de la surface du conducteur conduit à l'équation

$$(6)\qquad u\cos\lambda + v\cos\mu + w\cos\nu = -\frac{1}{2}\frac{de}{dt},$$

dans laquelle λ, μ, ν représentent les angles des axes coordonnés avec la normale à la surface menée vers l'intérieur du corps.

Si l'on porte dans l'équation (5) les valeurs de $\frac{du}{dx}, \frac{dv}{dy}, \frac{dw}{dz}$, qui se déduisent des formules (1), (2) et (3), en ayant égard à la relation connue

$$\frac{d^2\Omega}{dx^2} + \frac{d^2\Omega}{dy^2} + \frac{d^2\Omega}{dz^2} = -4\pi\varepsilon,$$

on obtient

$$\frac{d\varepsilon}{dt} = -16k\left[\pi\varepsilon - \frac{1}{c^2}\frac{d}{dt}\left(\frac{dU}{dx} + \frac{dV}{dy} + \frac{dW}{dz}\right)\right].$$

On peut d'ailleurs mettre la valeur de U sous la forme

$$U = -\int\int\int dx'\,dy'\,dz'\,\frac{d\frac{1}{r}}{dx}$$
$$\times [u'(x-x') + v'(y-y') + w'(z-z')].$$

Donc

$$\frac{dU}{dx} = -\int\int\int dx'\,dy'\,dz'\,\frac{d\frac{1}{r}}{dx}u' - \int\int\int dx'\,dy'\,dz'\,\frac{d^2\frac{1}{r}}{dx^2}$$
$$\times [u'(x-x') + v'(y-y') + w'(z-z')].$$

On aura deux expressions analogues pour $\frac{dV}{dy}$ et $\frac{dW}{dz}$, et en les ajoutant on obtiendra :

$$\frac{dU}{dx}+\frac{dV}{dy}+\frac{dW}{dz}=$$

$$-\int\int\int dx'\,dy'\,dz'\left(u'\frac{d\frac{1}{r}}{dx}+v'\frac{d\frac{1}{r}}{dy}+w'\frac{d\frac{1}{r}}{dz}\right)$$

$$-\int\int\int dx'dy'dz'[u'(x-x')+v'(y-y)+w'(z-z')]\left(\frac{d^2\frac{1}{r}}{dx^2}+\frac{d^2\frac{1}{r}}{dy^2}+\frac{d^2\frac{1}{r}}{dz^2}\right)$$

On peut démontrer que la seconde intégrale est nulle [1] et l'on a, en conséquence, simplement

$$\frac{dU}{dx}+\frac{dV}{dy}+\frac{dW}{dz}=-\int\int\int dx'\,dy'\,dz'$$

$$\times\left(u'\frac{d\frac{1}{r}}{dx}+v'\frac{d\frac{1}{r}}{dy}+w'\frac{d\frac{1}{r}}{dz}\right).$$

On a d'ailleurs

$$\frac{d\frac{1}{r}}{dx}=-\frac{d\frac{1}{r}}{dx'},\quad \frac{d\frac{1}{r}}{dy}=-\frac{d\frac{1}{r}}{dy'},\quad \frac{d\frac{1}{r}}{dz}=-\frac{d\frac{1}{r}}{dz'}.$$

Tenant compte de ces valeurs et intégrant par parties entre

---

[1] En effet, comme le facteur $\frac{d^2\frac{1}{r}}{dx^2}+\frac{d^2\frac{1}{r}}{dy^2}+\frac{d^2\frac{1}{r}}{dz^2}$ est nul pour tout système de valeurs de x', y', z' différent de x, y, z, il suffit d'étendre l'intégrale à tous les éléments d'une sphère infiniment petite ayant pour centre le point (x, y, z). Si l'on appelle ρ la distance d'un point (x', y', z') pris à l'intérieur de cette sphère au point (x, y, z), φ l'angle de la droite ρ avec l'axe des x, et ψ l'angle du plan xy avec un plan mené par la droite ρ et une

les limites convenables, on a

$$- \int\int\int dx'\,dy'\,dz' \left(u' \frac{d\frac{1}{r}}{dx} + v' \frac{d\frac{1}{r}}{dy} + w' \frac{d\frac{1}{r}}{dz} \right)$$

$$= \int\int\int dx'\,dy'\,dz' \left(u' \frac{d\frac{1}{r}}{dx'} + v' \frac{d\frac{1}{r}}{dy'} + w' \frac{d\frac{1}{r}}{dz'} \right)$$

$$= - \int\int \frac{dS'}{r} (u' \cos\lambda' + v' \cos\mu' + w' \cos\nu')$$

$$- \int\int\int \frac{dx'\,dy'\,dz'}{r} \left(\frac{du'}{dx'} + \frac{dv'}{dy'} + \frac{dw'}{dz'} \right),$$

dS' désignant un élément de la surface extérieure et λ', μ', ν' les valeurs de λ, μ, ν relatives à cet élément. D'ailleurs, en ayant égard aux équations (4), (5) et (6), on voit aisément que la valeur définitive obtenue pour $\frac{dU}{dx} + \frac{dV}{dy} + \frac{dW}{dz}$ revient à $\frac{1}{2}\frac{d\Omega}{dt}$. Donc enfin

$$(7) \qquad \frac{d\varepsilon}{dt} = - 8k \left(2\pi\varepsilon - \frac{1}{c^2}\frac{d^2\Omega}{dt^2} \right).$$

---

parallèle à l'axe des x, on pourra poser

$$x' - x = \rho\cos\varphi, \quad y' - y = \rho\sin\varphi\cos\psi, \quad z' - z = \rho\sin\varphi\cos\psi,$$

le produit de l'élément $dx'\,dy'\,dz'$ par $[u'(x - x') + v'(y - y') + w'(z - z')]$, pourra être remplacé sous le signe d'intégration par

$$\rho^2 \sin\varphi\, d\rho\, d\psi\, d\varphi\, (u\cos\varphi + v'\sin\varphi\cos\psi + w'\sin\varphi\sin\psi),$$

expression proportionnelle à ρ^2, tandis que $\frac{d^2\frac{1}{r}}{dx^2}$, $\frac{d^2\frac{1}{r}}{dy^2}$, et $\frac{d^2\frac{1}{r}}{dz^2}$ sont en raison inverse de ρ^2. Il suit de là que l'expression à intégrer demeure finie lorsque ρ tend vers zéro, bien que le facteur $\left(\frac{d^2\frac{1}{r}}{dx^2} + \frac{d^2\frac{1}{r}}{dy^2} + \frac{d^2\frac{1}{r}}{dz^2} \right)$ devienne infini, et qu'en conséquence l'intégrale est nulle.

Cette relation très-simple peut remplacer l'une quelconque des six équations fondamentales. Elle montre avec évidence que, tant que l'état électrique n'est pas devenu stationnaire, la densité de l'électricité libre n'est pas généralement nulle à l'intérieur du corps. $\frac{d^2\Omega}{dt^2}$ étant en général différent de zéro, il faut que $\frac{d\varepsilon}{dt} + 16k\pi\varepsilon$ soit aussi différent de zéro, ce qui serait impossible si ε était nul partout comme à la surface. Il y a donc de l'électricité libre à l'intérieur du conducteur aussi bien qu'à sa surface, et il est très-vraisemblable que cette électricité libre joue un rôle important dans la production des actions mécaniques qui accompagnent la décharge d'une bouteille de Leyde, par exemple dans la rupture et la réduction en poussière impalpable d'un fil très-fin. L'explication ordinaire de ce phénomène, qui consiste à le regarder comme une simple vaporisation due à l'action calorifique de la décharge, a été depuis longtemps reconnue insuffisante par M. Riess [1].

Les équations générales se simplifient beaucoup et s'intègrent sans grande difficulté lorsqu'on suppose que le conducteur est un fil cylindrique très-fin. Considérons d'abord le cas où l'axe du fil est rectiligne. Prenons l'axe du fil pour axe des x et dans chaque section normale du fil concevons un système de coordonnées polaires tel, que l'on ait

$$y = \rho\cos\varphi, \qquad z = \rho\sin\varphi,$$
$$y' = \rho'\cos\varphi', \qquad z' = \rho'\sin\varphi'.$$

Conservons à u, u' leur signification, et appelons σ, σ' les densités des composantes normales à l'axe du cylindre du courant aux points (x, ρ, φ) et (x', ρ', φ'); supposons en outre que dans une même section normale et sur son contour tout soit symétrique par rapport à l'axe. On aura

---

(1) Voyez *Poggendorff's Annalen*, tome LXV, page 481.

évidemment

$$v = \sigma \cos \varphi, \qquad w = \sigma \sin \varphi,$$
$$v' = \sigma' \cos \varphi', \qquad w' = \sigma' \sin \varphi'.$$

En substituant ces valeurs dans l'expression générale de U, il viendra

$$(8) \qquad \mathrm{U} = \int\int\int \frac{dx'\, \rho'\, d\rho'\, d\varphi'}{r^3}(x - x') \times \left\{ u'(x - x) + \sigma' [\rho \cos(\varphi - \varphi') - \rho'] \right\}.$$

On aura de même, en appelant α le rayon du fil et négligeant la petite quantité d'électricité libre qui peut se trouver sur ses deux bases,

$$(9) \qquad \Omega = \int\int\int \frac{\varepsilon'\, dx'\, \rho'\, d\rho'\, d\varphi'}{r} + \alpha \int\int \frac{e'\, dx'\, d\varphi'}{r}.$$

Enfin l'équation (5) et l'équation (6) deviendront

$$(10) \qquad \frac{du}{dx} + \frac{1}{\rho}\frac{d.\rho\sigma}{d\rho} = -\frac{1}{2}\frac{d\varepsilon}{dt},$$

et

$$(11) \qquad \sigma = \frac{1}{2}\frac{de}{dt}.$$

Soit l'origine des x au milieu de l'axe du cylindre, posons $x' - x = \xi$, $\beta^2 = \rho^2 + \rho'^2 + 2\rho\rho' \cos(\varphi - \varphi')$ et appelons l la longueur totale du cylindre. L'expression de la fonction potentielle deviendra

$$\Omega = \int_{-\frac{l}{2}-x}^{\frac{l}{2}-x} \int_0^{\alpha} \int_0^{2\pi} \frac{\varepsilon'\, d\xi\, \rho'\, d\rho'\, d\varphi'}{\sqrt{\xi^2 + \beta^2}} + \alpha \int_{-\frac{l}{2}-x}^{\frac{l}{2}-x} \int_0^{2\pi} \frac{e'\, d\xi\, d\varphi'}{r}.$$

Considérons en particulier le deuxième terme de cette expression. Si nous admettons que e' et e soient des fonctions

continues de x' et de x, nous pourrons poser

$$e' = e + \frac{de}{dx}\xi + \frac{d^2 c}{dx^2}\frac{\xi^2}{1.2} + \ldots;$$

en substituant cette valeur dans l'expression à intégrer et intégrant par rapport à ξ, nous obtiendrons la série

$$e\int\frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2+\beta^2}} + \frac{de}{dx}\int\frac{\xi\,d\xi}{\sqrt{\xi^2+\beta^2}} + \frac{1}{1.2}\frac{d^2 c}{dx^2}\int\frac{\xi^2\,d\xi}{\sqrt{\xi^2+\beta^2}}\ldots$$
$$+\frac{1}{1.2\ldots.n}\frac{d^n e}{dx^n}\int\frac{\xi^n\,d\xi}{\sqrt{\xi^2+\beta^2}}+\ldots,$$

Or on a

$$\int\frac{d\xi}{\sqrt{\xi^2+\beta^2}} = \mathrm{l.}\left(\xi+\sqrt{\xi^2+\beta^2}\right),$$

$$\int\frac{\xi\,d\xi}{\sqrt{\xi^2+\beta^2}} = \sqrt{\xi^2+\beta^2},$$

$$\int\frac{\xi^2\,d\xi}{\sqrt{\xi^2+\beta^2}} = \frac{\xi}{2}\sqrt{\xi^2+\beta^2} - \frac{\beta^2}{2}\mathrm{l.}\left(\xi+\sqrt{\xi^2+\beta^2}\right),$$

. . . .

$$\int\frac{\xi^n\,d\xi}{\sqrt{\xi^2+\beta^2}} = \frac{1}{n}\xi^{n-1}\sqrt{\xi^2+\beta^2} - \frac{n-1}{n}\beta^2\int\frac{\xi^{n-2}\,d\xi}{\sqrt{\xi^2+\beta^2}},$$

et si l'on suppose que le diamètre du fil et par conséquent β soient infiniment petits, toutes ces intégrales deviennent infiniment petites, à l'exception de la première dont la valeur prise entre les limites convenables est

$$e\,\mathrm{l.}\frac{\frac{l}{2}-x+\sqrt{\left(\frac{l}{2}-x\right)^2+\beta^2}}{-\frac{l}{2}-x+\sqrt{\left(\frac{l}{2}+x\right)^2\beta^2+}},$$

expression qu'on réduit à $2c\,\mathrm{l.}\,\frac{\sqrt{l^2-4x^2}}{\beta}$ si, $\frac{l}{2}-x$ et $\frac{l}{2}+x$

n'étant ni l'un ni l'autre très-petits, on peut négliger les termes de l'ordre de β^2. D'ailleurs, dans ce cas, $4x^2$ étant une fraction de l^2, la valeur de cette expression ne diffère de $2e\,\mathrm{l}.\frac{l}{\mathrm{B}}$ que d'un multiple de $2e$ par un nombre fini très-petit par rapport à $\mathrm{l}.\frac{l}{\mathrm{B}}$. On peut donc poser simplement

$$\int_{-\frac{l}{2}-x}^{\frac{l}{2}-x} \frac{e'\,d\xi}{r} = 2e\,\mathrm{l}.\frac{l}{\beta},$$

pour tous les points qui ne sont pas très-voisins des extrémités du fil. Pour des points très-voisins des extrémités, le calcul précédent, où l'on néglige l'électricité libre sur les bases du fil, n'est pas applicable. Pour effectuer la deuxième intégration, on remarque que si ρ' est plus grand que ρ, on a

$$\int_0^{2\pi} \mathrm{l}.\beta\,d\varphi' = 2\pi\,\mathrm{l}.\rho' \text{ (1)},$$

(1) Effectivement, en désignant par H la valeur de cette intégrale et tenant compte de la valeur de β, on trouve aisément l'équation

$$\frac{d^2\mathrm{H}}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{d\mathrm{H}}{d\rho} + \frac{1}{\rho^2}\frac{d^2\mathrm{H}}{d\varphi^2} = 0,$$

ou, comme H est évidemment indépendant de φ,

$$\frac{d^2\mathrm{H}}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho}\frac{d\mathrm{H}}{d\rho} = 0,$$

dont l'intégrale générale est

$$\mathrm{H} = \mathrm{A}\,\mathrm{l}.\rho + \mathrm{B}.$$

Supposons $\rho' > \rho$, et considérons en particulier le cas où ρ est nul. Dans ce cas, la valeur de l'intégrale est $2\pi\,\mathrm{l}.\rho'$, ce qui exige que l'on ait

$$\mathrm{A} = 0,$$
$$\mathrm{B} = 2\pi\,\mathrm{l}.\rho'.$$

La valeur de H est donc toujours $2\pi\,\mathrm{l}.\rho'$. Si ρ était plus grand que ρ', on trouverait au contraire $\mathrm{H} = 2\pi\,\mathrm{l}.\rho$, et ces deux valeurs se confondraient l'une avec l'autre dans le cas de $\rho = \rho'$.

et comme pour tous les points de la surface extérieure du fil on a $\rho' = \alpha$, on en conclut

$$2\alpha e\int_0^{2\pi} \mathrm{l}.\frac{l}{\beta}\,d\varphi' = 4\pi\alpha e\,\mathrm{l}.\frac{l}{\alpha}.$$

Telle est la valeur du deuxième terme de la fonction potentielle. On trouve celle du premier par des considérations toutes semblables. En appelant ε'_0 la valeur de ε au point (x, ρ', φ') on a, en vertu du calcul qui précède,

$$\int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} \frac{\varepsilon'\,dx'}{r} = 2\varepsilon'_0\,\mathrm{l}.\frac{l}{\beta}.$$

L'intégration relative à φ' donnera ensuite

$$4\pi\varepsilon'_0\,\mathrm{l}.\frac{l}{\rho'}$$

si ρ' est plus grand que ρ, et

$$4\pi\varepsilon'_0\,\mathrm{l}.\frac{l}{\rho}$$

si ρ est plus grand que ρ'; ou, dans l'un et l'autre cas, si l'on néglige des quantités finies devant des quantités infiniment petites,

$$4\pi\varepsilon'_0\,\mathrm{l}.\frac{l}{\alpha},$$

Donc en définitive

$$\Omega = 4\pi\,\mathrm{l}.\frac{l}{\alpha}\left(\alpha e + \int_0^{\alpha} \varepsilon'_0\rho'\,d\rho'\right).$$

D'ailleurs si l'on appelle $\mathrm{E}\,dx$ la quantité d'électricité contenue dans un élément du fil de longueur dx, on aura

$$\mathrm{E} = 2\pi\alpha e + 2\pi\int_0^{\alpha} \varepsilon'_0\rho'\,d\rho'.$$

Donc

(12) $$\Omega = 2\,\mathrm{E\,l.}\,\frac{l}{\alpha}.$$

Des considérations toutes pareilles donnent, en désignant par u'_0 la valeur de u' au point (x, ρ', φ'),

$$\mathrm{U} = 4\pi\,\mathrm{l.}\,\frac{l}{\alpha}\int u'_0\,\rho'\,d\rho',$$

et comme l'intensité i du courant qui traverse la section normale menée par le point x, est évidemment exprimée par

$$i = 2\pi\int_0^{\alpha} u'_0\,\rho'd\rho',$$

on a

(13) $$\mathrm{U} = 2i\,\mathrm{l.}\,\frac{l}{\alpha}.$$

Substituant ces valeurs dans l'expression de u donnée plus haut et faisant $\mathrm{l.}\,\frac{l}{\alpha} = \gamma$, il vient

$$u = -4k\gamma\left(\frac{d\mathrm{E}}{dx} + \frac{4}{c^2}\frac{di}{dt}\right);$$

u est donc indépendant de ρ, et par suite l'intensité du courant peut se représenter par $\pi\alpha^2 u$, ce qui donne

(14) $$i = -4\pi\alpha^2 k\gamma\left(\frac{d\mathrm{E}}{dx} + \frac{4}{c^2}\frac{di}{dt}\right).$$

Enfin on déduit de l'équation (10), en la multipliant par $\rho d\rho d\varphi$, et intégrant dans toute l'étendue de la section,.

$$\frac{di}{dx} + 2\pi\alpha\sigma = -\frac{1}{2}\frac{d\varepsilon}{dt}\int_0^{\alpha}\int_0^{2\alpha}\rho\,d\rho\,d\varphi,$$

en appelant σ la valeur particulière relative à la surface du

fil. Si de cette équation on retranche l'équation (11) multipliée par $2\pi x$, et si on tient compte de la relation qui existe entre E, ε et e, on obtient

$$(15) \qquad \frac{di}{dx} = -\frac{1}{2}\frac{dE}{dt}.$$

Il est bon de remarquer que les équations (14) et (15) ont été obtenues dans l'hypothèse d'un fil rectiligne, mais que, comme elles ramènent les phénomènes qui se passent dans une section normale, à dépendre uniquement de l'électricité libre et de l'intensité du courant aux points infiniment voisins de cette section, elles doivent convenir aussi à un fil curviligne, pourvu qu'en tous les points de ce fil le rayon de courbure soit fini, et que deux éléments séparés par un arc de longueur finie ne soient jamais à une distance très-petite l'un de l'autre. Cette dernière condition exclut le cas d'une hélice ou d'une spirale à spires très-rapprochées.

Les équations (14) et (15), jointes aux équations (7) et (13), peuvent servir à déterminer l'électricité libre à l'intérieur et à la surface du fil, mais leur usage principal est de déterminer la loi des variations de E et de i.

Si l'on suppose que le fil forme un circuit fermé, les solutions générales des équations (14) et (15) sont

$$E = \sum (C_1 e^{-\lambda_1 t} + C_2 e^{-\lambda_2 t}) \sin nx$$
$$+ \sum (C'_1 e^{-\lambda_1 t} + C'_2 e^{-\lambda_2 t}) \cos nx,$$

$$i = -\sum \frac{1}{2n} (\lambda_1 C_1 e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 C_2 e^{-\lambda_2 t}) \cos nx$$
$$+ \sum \frac{1}{2n} (\lambda_1 C'_1 e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 C'_2 e^{-\lambda_2 t}) \sin nx,$$

où C_1, C_2, C'_1, C'_2 désignent des constantes arbitraires, c la

base des logarithmes népériens, n tout multiple entier quelconque de $\frac{2\pi}{l}$, λ_1 et λ_2 les deux valeurs de la formule

$$\frac{c^2 R}{32\gamma l}\left[1 \pm \sqrt{1 \pm \left(\frac{32\gamma}{cR\sqrt{2}}\, n\, l\right)^2}\right],$$

R étant la résistance $\frac{l}{k\,\pi\alpha^2}$ du fil entier. Les constantes arbitraires se déterminent à la manière ordinaire suivant l'état initial.

La signification de ces solutions est très-différente, suivant que λ_1 et λ_2 sont réels ou imaginaires. M. Kirchhoff a traité seulement les deux cas particuliers qui peuvent être regardés comme les limites de ces deux cas généraux, le cas de $\frac{32\gamma}{cR\sqrt{2}}$ très-petit, et le cas de $\frac{32\gamma}{cR\sqrt{2}}$ très-grand. Pour se faire une idée exacte du sens de ces hypothèses, il a considéré le fil de cuivre que M. Jacobi a pris pour étalon dans toutes ses recherches, et qu'il a comparé lui-même aux étalons d'un assez grand nombre de physiciens. Ce fil de cuivre a $7^{mm},620$ de longueur, $0^{mm},333$ de rayon, et sa résistance, exprimée au moyen des unités électromagnétiques de M. Weber, est égale à $598,10^7$. En tenant compte de ces données, de la valeur numérique de c, et de la nature particulière de l'unité au moyen de laquelle R est censé évalué dans la formule précédente, on trouve que pour le fil étalon de M. Jacobi

$$\frac{32\gamma}{cR\sqrt{2}} = 2070,$$

et cette valeur peut être considérée comme très-grande. Ainsi pour tout fil dont les dimensions et la résistance sont du même ordre de grandeur que les dimensions et la résistance de l'étalon de M. Jacobi, $\frac{32\gamma}{cR\sqrt{2}}$ a une très-grande va-

leur et λ_1, λ_2 sont imaginaires. Pour un fil de même diamètre et de même nature, mais de très-grande longeur, $\frac{32\gamma}{c\mathrm{R}\sqrt{2}}$ a une très-petite valeur, et λ_1, λ_2 sont réels tant que nl n'est pas très-grand. Si, par exemple, la longueur du fil était de 1000 kilomètres, on aurait

$$\frac{32\gamma}{c\mathrm{R}\sqrt{2}} = 0,034.$$

Considérons d'abord le cas où $\frac{32\gamma}{c\mathrm{R}\sqrt{2}}$ est très-grand. On pourra, sous le radical, négliger l'unité devant le terme négatif et représenter λ_1 et λ_2 par

$$h \pm cn\sqrt{-1},$$

en faisant $h = \frac{c^2\mathrm{R}}{32\gamma l}$. On portera cette expression dans la formule générale ci-dessus, on ne gardera que les parties réelles des exponentielles, et en tenant compte de la manière dont les constantes arbitraires sont liées à l'état initial, on démontrera que si $\mathrm{E} = f(x)$ représente la distribution initiale de l'électricité libre, on doit avoir à l'époque t

$$\mathrm{E} = a + \frac{1}{2} e^{-ht} \left[f\left(x + \frac{c}{\sqrt{2}} t \right) + f\left(x - \frac{c}{\sqrt{2}} t \right) - 2a \right],$$

$$i = -\frac{c}{4\sqrt{2}} e^{-ht} \left[f\left(x + \frac{c}{\sqrt{2}} t \right) - f\left(x - \frac{c}{\sqrt{2}} t \right) \right],$$

a désignant une quantité telle, que al soit la quantité totale d'électricité libre dans le fil à l'époque $t = 0$. On voit par ces équations que l'intensité du courant tend vers zéro et que la distribution de l'électricité libre tend à être uniforme; mais on doit surtout remarquer l'analogie de ces formules avec celles qui représentent la propagation du son dans un

tube étroit. On en doit conclure qu'il existe en quelque sorte dans le fil deux ondes électriques qui se propagent en sens opposés avec une vitesse égale à $\frac{c}{\sqrt{2}}$, en même temps qu'elles s'affaiblissent indéfiniment. La vitesse $\frac{c}{\sqrt{2}}$ est égale à 310765 kilomètres par seconde et ne diffère, par conséquent, de la vitesse de la lumière que d'une quantité qui est de l'ordre des incertitudes que présentent les valeurs connues de c et de la vitesse de la lumière. Cette vitesse est d'ailleurs indépendante de la nature et des dimensions du fil.

Soit maintenant le cas où $\frac{32\gamma}{cR\sqrt{2}}$ est très-petit; λ_1 et λ_2 sont alors des quantités réelles, dont les valeurs diffèrent très-peu de

$$\lambda_1 = \frac{c^2 R}{16\gamma l}, \quad \text{et} \quad \lambda_2 = \frac{8\gamma l}{R} n^2.$$

La seconde de ces valeurs est évidemment très-petite par rapport à la première. En tenant compte de cette circonstance, et en admettant que la valeur initiale de i ne soit pas infiniment grande par rapport aux valeurs que i peut acquérir lorsque sa valeur initiale est zéro, on trouve pour toute époque telle, que $e^{-\lambda_1 t}$ soit négligeable devant $e^{-\lambda_2 t}$, les deux formules

$$E = \sum (E_n \sin nx + E'n \cos nx) e^{-\frac{8\gamma l}{R} n^2 t}$$

$$i = \frac{4\gamma l}{R} \sum n (- E_n \cos nx + E'_n \sin nx) e^{-\frac{8\gamma l}{R} n^2 t},$$

dans lesquelles les coefficients E_n, E'_n sont choisis de telle façon, que $\Sigma (E_n \sin nx + E'_n \cos nx)$ représente la valeur initiale de E. Ces deux expressions sont indépendantes

de c et seraient les solutions rigoureuses des équations

$$i = -\frac{4\gamma l}{R}\frac{dE}{dx},$$

$$\frac{di}{dx} = -\frac{1}{2}\frac{dE}{dt}.$$

Or on déduit de ces deux équations par l'élimination de i

$$\frac{dE}{dt} = \frac{8\gamma l}{R}\frac{d^2E}{dx^2},$$

équation de même forme que celle qui représenterait la propagation de la chaleur dans un cylindre dépourvu de conductibilité extérieure. L'électricité se propage donc dans ce cas *comme la chaleur*, et, bien qu'il ne puisse plus être question à proprement parler d'une vitesse de propagation, on peut dire qu'elle se propage d'autant plus rapidement, que la matière du fil est plus conductrice et sa section plus grande.

M. Kirchhoff traite encore le cas où les extrémités du fil, au lieu d'être en contact l'une avec l'autre, sont en communication avec la terre. Nous renvoyons le lecteur pour toute cette partie au Mémoire original.

MÉMOIRE

Sur les franges que présente, dans la pince à tourmalines, un spath perpendiculaire placé entre deux micas d'un quart d'onde;

PAR M. A. BERTIN.

HISTORIQUE.

1. On sait que les cristaux à un axe, comme le spath, lorsqu'ils sont taillés perpendiculairement à l'axe, présentent dans la pince à tourmalines des franges annulaires traversées par deux systèmes de croix, et bien connues sous le nom d'*anneaux du spath*.

Si l'on interpose entre le spath et l'une des tourmalines un mica d'un quart d'onde, les franges cessent d'être annulaires pour prendre une forme qui varie avec la section principale du mica. Je les appellerai, du nom de leur inventeur, les *franges d'Airy*.

Ces franges ont pour caractère d'avoir une intensité variable et d'être partagées par une croix grise en quatre segments complémentaires. On leur donnerait beaucoup plus d'éclat si l'on pouvait rendre leur intensité constante et faire disparaître la croix. Ce résultat s'obtient facilement en mettant de l'autre côté du spath un second mica semblable au premier et convenablement orienté. C'est cette combinaison d'un spath placé dans la pince à tourmalines, entre deux micas d'un quart d'onde, que je me suis proposé d'étudier.

Ce sujet n'est pas entièrement nouveau; tous les auteurs qui m'ont précédé l'ont envisagé de la manière suivante :

Chaque tourmaline forme avec le mica qui l'avoisine un système optique qui polarise la lumière :

Rectilignement si les sections principales des deux lames sont parallèles ou croisées;

Circulairement si elles font un angle de 45 degrés;

Elliptiquement dans tous les autres cas.

On a donc étudié les franges du spath dans la lumière polarisée :

1°. *Rectilignement* des deux côtés;

2°. *Rectilignement* d'un côté, et *circulairement* ou *elliptiquement* de l'autre ;

3°. *Circulairement* des deux côtés.

4°. *Elliptiquement* des deux côtés.

La première combinaison donne les anneaux à deux croix, ou les anneaux du spath ; c'est le seul cas traité dans nos cours d'optique.

La deuxième combinaison donne les franges à une croix signalées pour la première fois par M. Airy en 1831 (*Annales de Poggendorff*, tome XXIII, page 204). Le seul ouvrage français qui en fasse mention est le *Cours d'Optique* autographié de M. Regnault, tome III, page 255. Ces franges d'Airy sont des anneaux quand la lumière incidente est polarisée circulairement, et des courbes semblables à des anneaux déprimés suivant un diamètre commun quand la lumière incidente est polarisée elliptiquement. L'équation de ces courbes n'a pas été discutée.

La troisième combinaison appartient encore à M. Airy (*Annales de Poggendorff*, tome XXVI, page 133; 1832). C'est lui qui le premier nous a appris que quand la lumière était polarisée circulairement des deux côtés d'un cristal perpendiculaire, les franges étaient des anneaux sans croix dans les cristaux uniaxes et des lemniscates sans hyperboles dans les cristaux à deux axes. Plus récemment (*Annales de Poggendorff*, tome LXXXIX, pages 234 et 402; 1853) M. Wilde a traité le même sujet et étendu la théorie d'Airy aux cristaux uniaxes parallèles et obliques. Il résulte de ces deux Mémoires et de tous les Traités d'Optique

que j'ai pu consulter (Radicke, Knochenhauer) que les anneaux sans croix ont été observés dans la lumière polarisée circulairement des deux côtés, mais seulement dans ce cas. Or on verra plus loin (nos 17 à 22) qu'on peut les obtenir aussi avec de la lumière polarisée elliptiquement des deux côtés.

Enfin la quatrième combinaison a été étudiée par M. Knochenhauer dans sa *Théorie des Ondulations* (Berlin 1839). L'auteur arrive à une équation analogue à celle que M. Airy avait trouvée précédemment; mais ni l'une ni l'autre de ces deux équations n'ayant été discutée (*), il n'était pas prouvé qu'elles représentassent des franges semblables à celles que montre l'expérience. Cette discussion occupe toute la seconde partie de mon Mémoire.

J'ai ajouté aux quatre combinaisons précédentes celle des deux micas placés d'un même côté du spath : elle donne des franges à une croix semblables à celles d'Airy, mais plus brillantes parce que leur intensité est moins variable.

Cette nouvelle manière d'obtenir les franges d'Airy, la production des anneaux sans croix dans la lumière polarisée elliptiquement, et la discussion complète de l'équation générale des franges, telles sont les parties neuves de mon travail. J'espère aussi n'avoir pas fait des efforts infructueux pour simplifier la théorie de ces phénomènes, naturellement très-compliquée.

2. Pour contrôler la théorie par l'expérience, j'ai dû d'abord me procurer une pince à tourmalines pouvant recevoir cinq lames cristallines et qui me permît de reconnaître extérieurement les azimuts des sections principales de ces cinq lames. L'appareil dont je me suis servi est représenté en demi-grandeur dans les *fig.* 1, 2, 3, *Pl. IV*. Les

(*) Ni M. Airy, ni M. Knochenhauer n'ont tiré la forme des franges de leurs équations. Ce dernier ne regarde même pas le problème comme facile. Il dit, page 187 : *Im uebrigen lassen sich die maxima und minima nicht allgemein bestimmen.*

cristaux tels que M sont montés sur des disques de liége *ll*, qui s'emboîtent dans des anneaux représentés de face et en coupe, *fig.* 1. Ces anneaux portent un rebord *r* sur lequel on a marqué par cinq crans numérotés 0, 1, 2, 3, 4 des arcs de 22°,5. Chaque anneau entre à frottement doux dans une virole à queue, représentée de face et en coupe, *fig.* 2. Ces viroles ont également leurs circonférences divisées par des traits en arcs de 22°,5, le zéro étant sur le diamètre horizontal. Leur queue est percée d'une ouverture rectangulaire, qui permet de les monter sur une règle en cuivre R, *fig.* 3, et de les serrer toutes ensemble au moyen de la vis V. La première virole seule est fixée invariablement sur cette règle; elle porte la première tourmaline, dont l'axe est horizontal, et l'on y a soudé un tube pouvant recevoir une lentille pour les observations à la lampe. La *fig.* 3 représente l'appareil monté : T et T' sont les deux tourmalines, M et M' les deux micas, et S le spath perpendiculaire. Si l'on a eu soin de mettre les axes des deux micas et de la tourmaline oculaire sur le zéro des anneaux qui les portent, les divisions de ces anneaux toujours visibles au dehors font connaître à chaque instant les azimuts dans lesquels ces axes sont placés, et les anneaux étant mobiles dans leurs viroles indépendamment l'un de l'autre, on peut faire varier chacun de ces azimuts à volonté (*).

THÉORIE GÉNÉRALE DES FRANGES.

3. Quand la lumière traverse le système des cinq lames cristallisées, la vibration lumineuse subit une série de décompositions qui sont indiquées dans la *fig.* 4. Il sort de la première tourmaline, dont l'axe est horizontal, une vibration représentée en grandeur et en direction par OT=1.

(*) M. Dove a décrit dans les *Annales de Poggendorff*, t. XXXV, p. 590, un appareil qui remplit le même but que le mien, mais qui est plus compliqué et plus coûteux.

En traversant le premier mica, dont la section principale est OM, cette vibration se décompose en deux, l'une ordinaire OA, et l'autre extraordinaire OB, ayant sur la première un retard égal à $\frac{\lambda}{4}$. Chacune de ces vibrations se décompose en deux autres lorsqu'elle traverse le spath dans le plan d'incidence OS : les vibrations ordinaires éprouvent dans ce passage un nouveau retard δ qui varie avec l'inclinaison du rayon sur la normale. Chacune de ces quatre vibrations sortant du spath se décompose en deux autres par son passage à travers le second mica, dont la section principale est OM', et ici ce sont de nouveau les vibrations extraordinaires qui subissent un retard égal au premier ou à $\frac{\lambda}{4}$. Enfin ces huit vibrations projetées sur l'axe OT' de la seconde tourmaline donnent les huit vibrations émergentes qui interfèrent entre elles pour composer le rayon résultant.

4. Ce qui précède suppose que le retard imprimé par nos lames cristallines est constant pour le mica et variable avec l'incidence pour le spath, et c'est en effet ce qui a lieu. Le mica est un cristal à deux axes très-écartés, puisque leur angle varie en général de 50 à 73 degrés (de Senarmont, *Annales de Chimie et de Physique*, tomes XXXIII et XXXIV) : les lames de clivage sont perpendiculaires à la ligne moyenne. Dans ces conditions, le retard imprimé par la lame aux deux rayons qui la traversent dépend des angles que ces rayons font avec les deux axes, et ces angles sont sensiblement constants tant que l'incidence est très-petite, comme cela a lieu dans notre appareil où elle n'atteint pas 10 degrés : ce retard est donc à peu près constant et égal à $\frac{\lambda}{4}$, à cause de l'épaisseur donnée aux lames de mica. Dans le spath, au contraire, le retard δ dépend de l'angle que les rayons font avec l'axe du cristal, c'est-à-dire avec la

normale, puisque le cristal est taillé perpendiculairement à l'axe. Ce retard dépend donc de l'incidence, et l'on démontre qu'il est proportionnel au carré de cette incidence ou au carré de la distance ρ du centre du champ au point où le rayon lumineux vient percer le spath. Nous pourrons donc, quand nous voudrons, remplacer δ par ρ^2, ou plus exactement par $\frac{\rho^2}{c}$. (Nous supposerons dans nos constructions que $c\frac{\lambda}{2}$ est égal à 36^{mm}, et nous supprimerons pour simplifier le facteur c en prenant $\frac{\lambda}{2} = 36^{mm}$.)

5. Dans chacune des décompositions successives que subit la vibration lumineuse, il faut noter non-seulement le retard éprouvé, mais encore l'amplitude de la vibration émergente, qui n'est autre chose que la projection de la vibration primitive sur la direction de la seconde. Pour calculer ces amplitudes, il faut commencer par définir les angles que font entre eux les axes de projection. Soient donc

$\alpha =$ TM l'angle de l'axe de la première tourmaline avec la section principale du premier mica,

$\varphi =$ MS l'angle de cette section avec le plan d'incidence,

$\upsilon =$ M′S l'angle de ce plan d'incidence avec la section principale du deuxième mica,

$\beta =$ M′T′ l'angle de cette deuxième section principale avec l'axe de la deuxième tourmaline.

On voit que les angles sont désignés par les lettres grecques α, β, υ, φ. Convenons, pour abréger, de représenter leurs sinus par les lettres romaines a, b, u, v, et leurs cosinus par les mêmes lettres accentuées a', b', u', v'. Nous trouverons encore de l'avantage à désigner les sinus des arcs doubles par les majuscules A, B, U, V, et les cosinus des arcs doubles par ces majuscules accentuées A′, B′, U′, V′.

6. Il résultera de ces conventions des simplifications

nombreuses dans les calculs à cause des relations trigonométriques bien connues :

$$a^2 + a'^2 = 1,$$
$$A^2 + A'^2 = 1,$$
$$2aa' = A,$$
$$a'^2 - a^2 = A'.$$

7. En suivant les décompositions de la vibration lumineuse sur la *fig.* 4, il est facile d'en calculer les résultats, qui se trouvent consignés dans le tableau suivant :

Tableau de la décomposition de la vibration lumineuse (fig. 4).

LAMES traversées.	NATURE de la Vibrat. émergente.	AMPLITUDE.	RETARD Δ.
1re tourmaline.	Vibr. extraord.	$OT = 1$	0
1er mica.......	Vibr. ordin...	$OA = OT \sin\alpha = a$	0
	Vibr. extraord.	$OB = OT \cos\alpha = a'$	$\frac{\lambda}{4}$
Spath.........	Vibr. ordin...	$OC = OA \cos\varphi = av'$	δ
		$OD = OB \sin\varphi = a'v$	$\delta + \frac{\lambda}{4}$
	Vibr. extraord.	$OE = OA \sin\varphi = av$	0
		$OF = OB \cos\varphi = a'v'$	$\frac{\lambda}{4}$
2e mica.......	Vibr. ordin...	$OG = OC \cos\upsilon = av'u'$	δ
		$OH = OD \cos\upsilon = a'vu'$	$\delta + \frac{\lambda}{4}$
		$OI = OE \sin\upsilon = avu$	0
		$OK = OF \sin\upsilon = a'v'u$	$\frac{\lambda}{4}$
	Vibr. extraord.	$OL = OC \sin\upsilon = av'u$	$\delta + \frac{\lambda}{4}$
		$OP = OD \sin\upsilon = a'vu$	$\delta + \frac{\lambda}{2}$
		$OQ = OE \cos\upsilon = avu'$	$\frac{\lambda}{4}$
		$OR = OF \cos\upsilon = a'v'u'$	$\frac{\lambda}{2}$
2e tourmaline..	Vibr. extraord.	$g = OG \sin 6 = abu'v'$	δ
		$h = OH \sin 6 = a'bu'v$	$\delta + \frac{\lambda}{4}$
		$(-)\ i = OI \sin 6 = abuv$	0
		$k = OK \sin 6 = a'buv'$	$\frac{\lambda}{4}$
		$l = OL \cos 6 = ab'uv'$	$\delta + \frac{\lambda}{4}$
		$p = OP \cos 6 = a'b'uv$	$\delta + \frac{\lambda}{2}$
		$q = OQ \cos 6 = ab'u'v$	$\frac{\lambda}{4}$
		$(-)\ r = OR \cos 6 = a'b'u'v'$	$\frac{\lambda}{2}$

8. La méthode la plus simple pour trouver le rayon qui résulte de l'interférence des 8 vibrations émergentes consiste à décomposer chacune d'elles en deux autres ayant entre elles un retard égal à $\frac{\lambda}{4}$. Il résulte de la règle connue sous le nom de parallélogramme des amplitudes que les amplitudes de ces nouvelles composantes sont égales aux précédentes multipliées par le sinus ou par le cosinus de $2\pi\frac{\Delta}{\lambda}$. Les deux séries de composantes ont donc les amplitudes suivantes :

Retard o.	Retard $\frac{\lambda}{4}$.
$g\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda}$,	$g\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}$,
$-h\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}$,	$h\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda}$,
$-i$,	o,
o,	k,
$-l\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}$,	$l\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda}$,
$-p\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda}$,	$-p\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}$,
o,	q,
r.	o.

Les 8 rayons de chaque colonne étant de même phase se composent en un seul dont l'amplitude X ou Y est égale à la somme de leurs amplitudes

$$X = (r-i) + (g-p)\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda} - (h+l)\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda},$$

$$Y = k + q + (h+l)\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda} + (g-p)\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda}.$$

Ces deux nouveaux rayons, ayant une différence de

marche égale à $\frac{\lambda}{4}$, se composent en un seul d'intensité I telle, que

$$I = X^2 + Y^2.$$

On pourra donc écrire

$$2I = R - P\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda} - Q\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda},$$

en posant :

$$\begin{aligned} R &= \quad 2[(r-i)^2 + (k+q)^2 + (g-p)^2 + (h+l)^2], \\ P &= -4[(r-i)(g-p) + (k+q)(h+l)], \\ Q &= \quad 4[(r-i)(h+l) - (g-p)(k+q)]. \end{aligned}$$

9. Le calcul de P, Q, R n'est long qu'en apparence : il se simplifie beaucoup par suite des relations indiquées (n° 6), et l'on trouve assez vite :

$$\begin{aligned} R &= 1 + A'B'U'V', \\ P &= A'B'UV - AB, \\ Q &= AB'U + BA'V. \end{aligned}$$

Ces équations contiennent encore deux variables υ et φ, et il peut être utile dans certains cas d'en éliminer une. On y parvient facilement en y introduisant l'angle μ des micas toujours égal à $\upsilon + \varphi$, ainsi que les lignes trigonométriques correspondantes M et M'. D'après la notation adoptée, il résulte en effet de la relation $\upsilon = \mu - \varphi$,

$$\begin{aligned} U &= MV' - M'V, \\ U' &= M'V' + MV, \end{aligned}$$

de sorte qu'en réunissant dans un même tableau toutes les équations dont nous pouvons avoir besoin, nous aurons

$$(1) \qquad 2I = R - P\cos 2\pi\frac{\delta}{\lambda} - Q\sin 2\pi\frac{\delta}{\lambda},$$

$$(2) \quad \left\{ \begin{aligned} R &= 1 + A'B'U'V' = 1 + A'B'M'V'^2 + A'B'MVV', \\ P &= A'B'UV - AB = A'B'MVV' - A'B'M'V^2 - AB, \\ Q &= AB'U + BA'V = AB'MV' - AB'M'V + BA'V. \end{aligned} \right.$$

10. D'après la remarque faite au n° 1, on peut dans l'équation (1) remplacer δ par ρ^2 qui lui est proportionnel, ρ étant la distance du centre du champ au point où le rayon lumineux traverse le spath,

$$(3) \qquad 2I = R - P\cos 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} - Q\sin 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda}.$$

L'intensité I est alors celle de la lumière qui émerge à une distance ρ du point central. Elle dépend donc de ρ, et on peut donner à ρ des valeurs telles, que cette intensité soit maximum ou minimum. Les points où cette intensité est minimum sont des points sombres dont l'ensemble constitue les franges sombres, comme l'ensemble des points où l'intensité est maximum constitue les franges brillantes.

11. Les deux espèces de franges seront données par l'équation exprimant la condition qui rend maximum ou minimum la valeur de I, condition qui se trouve en égalant à zéro la dérivée de I par rapport à ρ,

$$P\sin 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} - Q\cos 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} = 0,$$

d'où

$$(4) \qquad \operatorname{tang} 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} = \frac{Q}{P}.$$

Cette condition substituée dans l'équation (3) donne

$$(5) \qquad 2I = R - P\cos 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda}\left(1 + \frac{Q^2}{P^2}\right),$$

et la frange est *sombre* ou *brillante* suivant que $P\cos 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda}$ est *positif* ou *négatif*. On peut aussi écrire

$$(6) \qquad 2I = R \mp \sqrt{P^2 + Q^2},$$

le signe — correspondant aux franges sombres, et le signe + aux franges brillantes.

P et Q étant des fonctions connues de l'angle φ, l'équation (4) est l'équation polaire de la frange; le pôle est le centre O du champ, à partir duquel on compte le rayon vecteur ρ; l'axe fixe est la section principale OM du premier mica, à partir de laquelle on compte l'angle variable φ.

Avant de discuter d'une manière générale cette équation, nous allons d'abord considérer les cas dans lesquels elle donne des cercles.

1. — Franges circulaires.

12. Pour que l'équation $\tang 2\pi\cdot\frac{\rho^2}{\lambda} = \frac{Q}{P}$ représente des cercles, il faut que ρ soit constant ou indépendant de l'angle φ : il faut donc que P ou Q soit nul, ce qui conduit aux conditions suivantes :

$$Q = 0 \text{ si : } \begin{cases} 1^{\text{er}} \text{ cas.} & A = 0 \quad \text{et} \quad B = 0, \\ 2^{\text{e}} \text{ cas.} & \begin{cases} A' = 0 \quad \text{et} \quad B' = 0, \\ \text{ou} \\ M = 0 \quad \text{et} \quad AB'M' - A'B = 0; \end{cases} \end{cases}$$

$$P = 0 \text{ si : } 3^{\text{e}} \text{ cas.} \begin{cases} A = 0 \quad \text{et} \quad B' = 0, \\ \text{ou} \\ A' = 0 \quad \text{et} \quad B = 0. \end{cases}$$

Premier cas. — $A = 0$ et $B = 0$.

Anneaux à deux croix ou anneaux du spath.

13. Ce cas est celui où chaque mica est parallèle ou croisé par rapport à la tourmaline voisine. L'influence des micas disparaît et les franges observées sont précisément

celles que l'on verrait si le spath était seul entre les deux tourmalines. Quoique ces franges soient bien connues, j'en exposerai sommairement les propriétés pour ne pas laisser une lacune dans mon travail.

L'équation (3) devient dans ce cas :

$$2I = 1 + U'V' - UV \cos 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda}$$

et elle se transforme facilement en celle-ci :

$$(6) \qquad I = \cos^2\mu + \sin 2\varphi \sin 2(\mu - \varphi) \sin^2 \pi \frac{\rho^2}{\lambda},$$

μ étant l'angle des micas ou des tourmalines.

On voit tout d'abord que l'intensité est constante sur les quatre droites déterminées par $\varphi = 0$ ou $\frac{\pi}{2}$ et $\varphi = \mu$ ou $\mu + \frac{\pi}{2}$. Ces quatres droites forment deux croix grises dont les bras sont parallèles ou perpendiculaires aux axes des tourmalines et sur lesquelles l'intensité est $\cos^2\mu$. Ces deux croix partagent le champ de la vision en huit secteurs que nous marquerons des numéros 1 à 8 à partir du premier TOT', *fig.* 5.

Dans les secteurs d'ordres impairs le coefficient de $\sin^2\pi\frac{\rho^2}{\lambda}$ est positif, et les minima de I ou les franges sombres correspondent à $\rho^2 = 2n\frac{\lambda}{2}$ ou à $(0, 2, 4, 6, \ldots)\frac{\lambda}{2}$. Ce minimum est constant et égal à $\cos^2\mu$.

Dans les secteurs d'ordre pair, le coefficient de $\sin^2\pi\frac{\rho^2}{\lambda}$ est négatif : les minima ou les franges sombres correspondent à $\rho^2 = (2n+1)\frac{\lambda}{2}$ ou $\rho^2 = \frac{\lambda}{2}(1, 2, 3, 5, \ldots)$. Ces franges sombres alternent donc avec celle des secteurs voisins.

Elles n'ont d'ailleurs pas comme celles-ci la même intensité partout. Cette intensité est égale à

$$\cos^2\mu - \sin 2\varphi \sin 2(\varphi - \mu).$$

Elle est la plus grande possible sur les croix où elle est $\cos^2\mu$, et la plus petite possible à égale distance des croix où elle est nulle. Ces franges plus sombres que les précédentes se détachent par cela même beaucoup mieux sur le champ de la vision et sont plus apparentes.

Pour réaliser ce cas dans notre appareil, mettons la deuxième tourmaline où nous voudrons et faisons coïncider les zéros des micas avec ceux des tourmalines. La *fig.* 5 représente les franges observées pour $\mu = 45°$. Elles sont caractérisées par deux systèmes de croix, et nous les désignerons sous le nom d'*anneaux du spath* ou d'*anneaux à deux croix*.

14. Les secteurs d'ordre pair se resserrent de plus en plus à mesure que μ augmente; ils finissent par disparaître quand $\mu = 90°$ ou quand les tourmalines sont croisées. Les franges sombres sont alors des anneaux noirs ou d'intensité nulle traversés par une seule croix noire, *fig.* 6. L'intensité se réduit à

$$I = \sin^2 2\varphi \sin^2 \pi \frac{\rho^2}{\lambda},$$

elle est nulle pour

$$\rho^2 = 2n\frac{\lambda}{2}.$$

15. Les secteurs d'ordre impair se resserrent de plus en plus à mesure que μ diminue; ils finissent par disparaître quand $\mu = 0$ ou quand les tourmalines sont parallèles. L'intensité se réduit alors à

$$I = 1 - \sin^2 2\varphi \sin^2 \pi \frac{\rho^2}{\lambda}.$$

Les franges sombres sont des anneaux donnés par

$$\rho^2 = (2n+1)\frac{\lambda}{2}.$$

Ils sont traversés par une croix blanche, et leur intensité varie depuis la croix où elle est 1 jusqu'au milieu de chaque quadrant où elle est nulle, *fig.* 7.

DEUXIÈME CAS. — *Anneaux sans croix.*

1°. $A' = 0$ et $B' = 0$.

16. Si A' et B' sont nuls ou si les micas sont à 45 degrés des tourmalines, l'équation fondamentale devient

$$(7) \qquad 2I = 1 \pm \cos 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda}.$$

Le signe + correspond au cas où α et 6 sont de même signe. Les franges sont alors des anneaux noirs à centre blanc, pour lesquels $\rho^2 = (2n+1)\frac{\lambda}{2}$, *fig.* 8.

Le signe — correspond au cas où α et 6 sont de signes contraires; les franges sont encore des anneaux noirs, mais à centre noir, pour lesquels $\rho^2 = 2n\frac{\lambda}{2}$, *fig.* 9.

Ces anneaux, faciles à observer dans notre appareil, sont semblables à ceux de la *fig.* 6, mais ils n'ont plus de croix. Ils se présentent ici dans la lumière polarisée circulairement des deux côtés et c'est le seul cas où ils aient été déjà signalés.

2°. $M = 0$ et $AB'M' - BA' = 0$.

Ici la lumière n'est plus polarisée circulairement, et cependant nous trouverons encore des anneaux sans croix.

Si $M = 0$, les micas sont parallèles ou croisés.

17. *Si les micas sont parallèles,* ou si $\mu = 0$, $M = 0$ et $M' = 1$, l'équation fondamentale devient

$$2I = 1 + A'B'V'^2 + (A'B'V^2 + AB)\cos 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda},$$

et il est facile de la mettre sous la forme suivante :

$$(8)\quad \left\{ \begin{array}{l} 2I = 1 + \cos 2(\alpha - 6) - 2[\cos 2(\alpha - 6) \\ \qquad - \cos 2\alpha \cos 26 \cos^2 2\varphi] \sin^2 \pi \frac{\rho^2}{\lambda}. \end{array} \right.$$

Mais la seconde condition devient dans ce cas $AB' - BA' = 0$ ou $\sin 2(\alpha - 6) = 0$, et elle peut être satisfaite de deux manières.

18. 1°. $\alpha = 6$, l'équation (8) devient alors

$$I = 1 - (1 - \cos^2 2\alpha \cos^2 2\varphi) \sin^2 \pi \frac{\rho^2}{\lambda}.$$

L'angle des tourmalines θ est toujours égal à $\alpha + 6 + \mu$; dans ce cas où $\mu = 0$ et $\alpha = 6$, $\theta = 2\alpha$, et il en résulte que *la section principale des micas parallèles est sur la bissectrice de l'angle des tourmalines.* Alors

$$(9)\qquad I = 1 - (1 - \cos^2\theta \cos^2 2\varphi) \sin^2 \pi \frac{\rho^2}{\lambda}.$$

Les franges sombres sont des anneaux sans croix donnés par l'équation

$$\rho^2 = (2n + 1)\frac{\lambda}{2};$$

$$I = \cos^2\theta \cos^2 2\varphi.$$

Ces anneaux sont à centre blanc, et leur intensité est variable à moins que les tourmalines ne soient croisées. Elle atteint son maximum $\cos^2\theta$ pour $\varphi = 0$ ou 90 degrés, c'est-à-dire sur la section principale des deux micas et sur la section perpendiculaire; son minimum zéro est à 45 degrés de ces deux positions.

La *fig.* 10 représente ces anneaux lorsque les tourmalines sont à 45 degrés.

19. 2°. $\alpha = 6 + \frac{\pi}{2}$; l'équation (8) devient

$$I = (1 - \cos^2 2\alpha \cos^2 2\varphi) \sin^2 \pi \frac{\rho^2}{\lambda}.$$

Comme $\alpha + 6$ est toujours égal à l'angle θ des tourmalines, on en conclut que $\alpha = \frac{\theta}{2} + \frac{\pi}{4}$, c'est-à-dire que *la section principale des micas parallèles est à 45 degrés de la bissectrice de l'angle des tourmalines*, et on peut écrire

$$(10) \qquad I = (1 - \sin^2 \theta \cos^2 2\varphi) \sin^2 \pi \frac{\rho^2}{\lambda}.$$

Cette équation donne des anneaux sans croix. Les anneaux sombres sont donnés par

$$\rho^2 = 2n\frac{\lambda}{2}, \quad I = 0.$$

Ces anneaux sont à centre noir et leur intensité est partout égale à zéro. Ils sont identiques à ceux de la *fig.* 9.

20. *Si les micas sont croisés*, ou si $\mu = 90$, $M = 0$ et $M' = -1$, l'équation fondamentale devient

$$2I = 1 - A'B'V'^2 - (A'B'V^2 - AB) \cos 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda},$$

et il est facile de la mettre sous la forme suivante :

$$(11) \quad \left\{ \begin{array}{l} 2I = 1 - \cos 2(\alpha + 6) + 2[\cos 2(\alpha + 6) \\ \qquad - \cos 2\alpha \cos 26 \cos^2 2\varphi] \sin^2 \pi \frac{\rho^2}{\lambda}. \end{array} \right.$$

Mais la seconde condition devient dans ce cas $AB' + BA' = 0$ ou $\sin 2(\alpha + 6) = 0$, et elle peut être satisfaite de deux manières.

21. 1°. $\alpha + 6 = 0$, l'équation (11) devient alors

$$(12) \qquad I = (1 - \cos^2 2\alpha \cos^2 2\varphi) \sin^2 \pi \frac{\rho^2}{\lambda}.$$

L'angle des tourmalines $\theta = \alpha + 6 + \mu = 90°$. Ainsi *quand les tourmalines sont croisées et que les micas le sont pareillement*, quelle que soit leur position respective, les franges sont des anneaux sans croix donnés par l'équation (12). Les anneaux sombres correspondent à

$$\rho^2 = 2n\frac{\lambda}{2}, \quad I = 0.$$

Ce sont donc des anneaux noirs à centre noir identiques à ceux de la *fig.* 9.

22. 2°. $\alpha + 6 = \frac{\pi}{2}$, l'équation (11) devient

$$(13) \qquad I = 1 - (1 - \cos^2 2\alpha \cos^2 2\varphi) \sin^2 \pi \frac{\rho^2}{\lambda}.$$

L'angle des tourmalines est alors égal à π. Ainsi *quand les tourmalines sont parallèles, si les micas sont croisés*, quelle que soit leur position respective, les franges sont des anneaux sans croix donnés par l'équation (13), les anneaux sombres correspondant à

$$\rho^2 = (2n + 1)\frac{\lambda}{2}, \quad I = \cos^2 2\alpha \cos^2 2\varphi.$$

Ces anneaux sont à centre blanc. Leur intensité est variable (à moins que α ne soit égal à 45 degrés) ; elle est maximum et égale à $\cos^2 2\alpha$ sur les sections principales des deux micas, elle est nulle à 45 degrés de ces deux lignes. Ce sont les anneaux de la *fig.* 10.

TROISIÈME CAS. — $A = B' = 0$.

Anneaux à une croix.

23. Dans ce cas l'un des deux micas est parallèle ou croisé avec la tourmaline voisine, et il peut être supprimé; le deuxième est à 45 degrés de sa tourmaline. Quand $A = B' = 0$, $A' = \pm B = \pm 1$, et l'équation fondamentale se réduit à

$$2I = 1 \pm \sin 2\varphi \sin 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda}.$$

Le signe — correspond au cas où A' et B sont de même signe et le signe $+$ au cas où ils sont de signes contraires. Si par exemple $\alpha = 0$ et $\beta = 45$ degrés, *fig.* 11, il vient

$$(14) \qquad 2I = 1 - \sin 2\varphi \sin 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda}.$$

On voit tout d'abord que ces franges doivent être partagées en quatre quadrants par une croix grise d'intensité $\frac{1}{2}$ dont les bras correspondent à $\varphi = 0$ et $\varphi = 90$, c'est-à-dire qu'ils sont l'un parallèle et l'autre perpendiculaire à la section principale du mica inactif.

Dans le premier et le troisième quadrant, $\sin 2\varphi$ est positif, et les anneaux sombres sont donnés par l'équation

$$\rho^2 = \frac{\lambda}{4} + 2n\frac{\lambda}{2}.$$

Leur intensité $I = \frac{1}{2}(1 - \sin 2\varphi)$ est variable; elle est minimum et nulle au milieu de chaque quadrant.

Dans le deuxième et quatrième quadrant $\sin 2\varphi$ est négatif et les anneaux sombres sont donnés par l'équation

$$\rho^2 = \frac{\lambda}{4} + (2n + 1)\frac{\lambda}{2}.$$

Leur intensité est la même que précédemment.

Dans chaque quadrant les segments d'anneaux ne sont donc pas les prolongements des segments sombres, mais bien des segments brillants situés dans les quadrants voisins, comme on le voit dans la *fig.* 11.

Ces anneaux se distinguent des deux espèces précédentes parce qu'ils sont traversés par une seule croix; ils ont déjà été signalés par M. Airy. Je les appellerai pour cette raison *anneaux à une croix* ou *anneaux d'Airy*.

24. *En résumé*, notre appareil peut nous montrer trois espèces de franges circulaires :

1°. Les *anneaux à deux croix* ou *les anneaux du spath* s'observent quand les deux micas sont parallèles ou croisés avec les tourmalines voisines ou quand ils n'existent pas, *fig.* 5, 6, 7 (nos 13, 14, 15);

2°. Les *anneaux à une croix*, quand l'un des micas est seul dans le cas précédent, l'autre étant à 45 degrés de la tourmaline voisine, *fig.* 11 (no 23);

3°. Les *anneaux sans croix* s'observent dans plusieurs cas :

Quand les micas sont à 45 degrés des tourmalines (no 16), *fig.* 8 et 9;

Quand les micas sont parallèles et que leur section principale commune est sur la bissectrice de l'angle des tourmalines (no 18), *fig.* 10, ou à 45 degrés de cette bissectrice (no 19), *fig.* 9;

Quand les micas sont croisés et qu'en même temps les tourmalines sont ou croisées (no 21), *fig.* 9, ou parallèles (no 22), *fig.* 10.

Ces anneaux sans croix ont une intensité constante ou variable. Dans le premier cas ils sont à centre blanc, *fig.* 8, ou à centre noir, *fig.* 9; dans le second cas ils sont toujours à centre blanc, *fig.* 10.

II. — Franges non circulaires.

25. Nous avons vu au n° 11 que l'équation polaire des franges est en général

(15) $$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} = \frac{Q}{P}.$$

La frange est sombre si

(16) $$P \cos 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} > 0.$$

Son intensité est alors

(17) $$I = \frac{1}{2}\left(R - \sqrt{P^2 + Q^2}\right).$$

Au lieu de discuter d'une manière générale l'équation (15), cherchons dans notre appareil quelles sont les franges qui nous offrent de l'intérêt et étudions seulement ces cas particuliers.

Premier cas.

Micas parallèles et tourmalines croisées.

26. Si $\mu = 0$, $M = 0$ et $M' = 1$; si de plus les tourmalines sont croisées, $\beta = 90 - \alpha$, d'où $B = A$ et $B' = -A'$, de sorte que les coefficients de l'équation fondamentale (n° 9) deviennent

$$R = 1 - A'^2 V'^2,$$
$$P = A'^2 V^2 - A^2,$$
$$Q = 2AA'V.$$

Il est facile de s'assurer que dans ce cas $R = \sqrt{P^2 + Q^2}$, et qu'ainsi l'intensité des franges sombres est nulle (éq. 17); elles se détachent donc en noir sur un fond brillant et le phénomène a beaucoup d'éclat.

27. L'équation polaire de ces franges est

$$\operatorname{tang} 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} = \frac{2 \operatorname{tang} 2\alpha \sin 2\varphi}{\sin^2 2\varphi - \operatorname{tang}^2 2\alpha}.$$

L'angle φ est compté à partir de la section principale des micas OM, si on prend pour axe fixe une ligne OA, *fig.* 12, à 45 degrés au-dessous de la section principale des micas, et si on appelle ω l'angle du rayon vecteur avec ce nouvel axe, on aura $\varphi = \omega - 45$ et

$$(18) \qquad \tan 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} = \frac{-2 \tan 2\alpha \cos 2\omega}{\cos^2 2\omega - \tan^2 2\alpha}.$$

Cette équation ne contenant que $\cos 2\omega$ nous apprend par cela même que la courbe a deux axes rectangulaires OA et OB dont l'un est l'axe fixe. Ces axes divisant la frange en quatre segments égaux, il suffira d'en construire un seul ou de faire varier ω de 0 à 90 degrés.

28. L'équation (18) ne change pas quand on y met successivement pour α deux valeurs également éloignées de 45 degrés, pourvu qu'en même temps on fasse tourner l'axe fixe de 90 degrés. Ainsi les franges se reproduisent identiques à droite et à gauche de la bissectrice de l'angle des tourmalines; leurs axes se substituent seulement l'un à l'autre. Pour les connaître toutes, il suffit donc de discuter l'équation (18) en supposant $\alpha < 45$.

29. On trouve immédiatement les valeurs de ρ^2 dans trois cas :

Pour les points sombres tels que c, *fig.* 12, qui sont sur la section principale des micas (ou sur la section perpendiculaire), $\omega = 45°$, et

$$\overline{Oc}^2 = \frac{\lambda}{2}(2n + 1).$$

Les carrés des rayons vecteurs croissent comme les nombres impairs 1, 3, 5, 7. Ainsi les lignes OM et Om sont coupées par toutes les franges de même ordre à la même distance du centre, quel que soit α, et ces distances sont précisément les rayons des anneaux à centre blanc donnés par $\alpha = 45$, *fig.* 8. Nous appellerons *rayon moyen* cette longueur constante Oc.

30. Les axes des franges correspondent à $\omega = 0$ et $\omega = 90^\circ$, et sont donnés par l'équation

$$\text{tang}\, 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} = \pm \text{tang}\, 4\alpha.$$

Ces demi-axes sont donc pour les franges sombres Oa et Ob et ce sont les rayons maximum et minimum, *fig.* 12:

$$2\pi \frac{\overline{Oa}^2}{\lambda} = 2\pi - 4\alpha + 2n\pi,$$

$$2\pi \frac{\overline{Ob}^2}{\lambda} = 4\alpha + 2n\pi.$$

31. La différence des carrés des rayons extrêmes est constante,

$$\overline{Oa}^2 - \overline{Ob}^2 = \frac{\lambda}{2}\left(2 - \frac{8\alpha}{\pi}\right).$$

Donc

$$Oa - Ob = \frac{\frac{\lambda}{2}\left(2 - \frac{8\alpha}{\pi}\right)}{Oa + Ob}.$$

Puisque Oa et Ob augmentent avec n, ou en passant d'une frange à la suivante, on en conclut que la différence des rayons extrêmes tend vers zéro; ainsi, même quand les franges ne sont pas circulaires, *celles d'un rang un peu élevé ressemblent à des cercles.*

32. Du point c abaissons une perpendiculaire cd sur le grand axe, *fig.* 12, $\overline{cd}^2 = \frac{1}{2}\overline{Oc}^2$, et

$$\frac{2\pi\,\overline{cd}^2}{\lambda} = \frac{\pi}{2} + n\pi.$$

D'ailleurs

$$\frac{2\pi}{\lambda}\overline{Ob}^2 = 4\alpha + 2n\pi.$$

Ainsi cd est plus petit que Ob toutes les fois que n est plus grand que zéro. Si $n = 0$, $cd = Ob$ quand $\alpha = \frac{\pi}{8}$, et il est plus grand quand $\alpha < \frac{\pi}{8}$. La première courbe a donc la forme d'une lemniscate ou d'un ovale pincé sur son petit axe quand α est $< 22^\circ,5$, *fig.* 12; ce pincement disparaît quand $\alpha = 22^\circ,5$, *fig.* 13, et enfin la première frange est un ovale quand α est $> 22^\circ,5$, *fig.* 14. Les franges d'ordre supérieur au premier ont la forme ovale dans tous les cas, *fig.* 12, 13, 14, et ces ovales sont de plus en plus arrondis.

33. Les propriétés générales des franges étant reconnues, il ne nous reste plus qu'à les construire par points. Le calcul peut être simplifié de la manière suivante. Nous pouvons écrire l'équation (18)

$$(18) \qquad \operatorname{tang} 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} = \frac{2\dfrac{\cos 2\omega}{\operatorname{tang} 2\alpha}}{1 - \dfrac{\cos^2 2\omega}{\operatorname{tang}^2 2\alpha}},$$

et sous cette forme on voit immédiatement qu'elle se déduit de la suivante :

$$(19) \qquad \operatorname{tang} \pi \frac{\rho^2}{\lambda} = \frac{\cos 2\omega}{\operatorname{tang} 2\alpha}.$$

Soit x le plus petit arc positif ou négatif satisfaisant à l'équation (19); l'arc $2x$ satisfera à l'équation (18), et nous aurons, en désignant par k un nombre entier quelconque,

$$2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} = 2x + k\pi,$$

d'où

$$(20) \qquad \rho = \sqrt{\frac{\lambda}{2}} \sqrt{\frac{2x}{\pi} + k} = \rho' \sqrt{\frac{\lambda}{2}}.$$

Cette équation fera connaître les rayons vecteurs de tou-

tes les franges, tant sombres que brillantes. Pour distinguer ces deux espèces de franges, il faudra tenir compte du signe de

$$P \cos 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} \quad \text{ou de} \quad (\cos^2 2\omega - \text{tang}^2 2\alpha) \cos (2x + k\pi).$$

Quand ce produit sera positif, la frange sera sombre et d'intensité zéro; quand il sera négatif, la frange sera brillante et d'intensité $R = 1 - \cos^2 2\alpha \sin^2 2\omega$.

34. Le tableau suivant fait connaître les valeurs de x et de ρ' dans les trois cas particuliers suivants :

$$1^o.\quad \text{tang}\, 2\alpha = \frac{1}{2} \quad \text{ou} \quad \alpha = 13^o\, 17',$$

$$2^o.\quad \text{tang}\, 2\alpha = 1 \quad \text{ou} \quad \alpha = 22^o\, 30',$$

$$3^o.\quad \text{tang}\, 2\alpha = 2 \quad \text{ou} \quad \alpha = 31^o 43';$$

d'où

$$\text{tang}\, \frac{\pi\rho^2}{\lambda} = 2 \cos 2\omega \quad (\textit{fig. } 12),$$

$$\text{tang}\, \pi \frac{\rho^2}{\lambda} = \cos 2\omega \quad (\textit{fig. } 13),$$

$$\text{tang}\, \pi \frac{\rho^2}{\lambda} = \frac{1}{2} \cos 2\omega \quad (\textit{fig. } 14).$$

Outre ces trois cas, deux autres ont déjà été traités. C'est celui où $\alpha = 0$, *fig.* 6, et celui où $\alpha = 45^o$, *fig.* 8.

35. Les rayons vecteurs des franges sombres correspondent aux valeurs impaires de k. Les *fig.* 12, 13 et 14 sont construites avec les nombres du tableau multipliés par 6^{mm}; parce qu'on a supposé ici, comme dans tous les autres cas, $\sqrt{\frac{\lambda}{2}} = 6^{mm}$. Elles représentent aussi exactement que possible les franges observées dans la pince à tourmalines.

36. L'intensité des franges sombres est partout égale à zéro. Celle des franges brillantes $1 - \cos^2 2\alpha \sin^2 2\omega$ est variable. Elle est égale à 1 pour $\omega = 0$ ou 90°; elle

atteint son minimum pour $\omega = 45^{\circ}$ ou sur l'axe des micas. Ce minimum est $\sin^2 2\alpha$, c'est-à-dire

	0, 2	0,5	0, 8
pour $\alpha =$	$13^{\circ}17'$	$22^{\circ}30'$	$31^{\circ}43'$.

Le premier minimum est assez tranché pour que l'on voie dans la direction de l'axe des micas une teinte sombre qui ressemble à une croix, mais qui n'en est pas une réellement.

Tableau des valeurs de ρ' *ou de* $\sqrt{\frac{2x}{\pi}+k}$ *pour* $k=0,\ 1,\ 2\ldots.$

$\omega=\pm$	$\frac{2x}{\pi}$	$k=0$	1	2	3	4	5	6	7
$\left(1^{o}.\ \alpha=13^{o}\,17'\ldots\ \text{tang}\,\pi\,\frac{\rho^2}{\lambda}=2\cos 2\omega\right).$									
0°	0,70	0,84	1,30	1,64	1,92	2,17	2,39	2,59	2,77
15°	0,66	0,81	1,29	1,63	1,91	2,16	2,38	2,58	2,77
30°	0,50	0,71	1,22	1,58	1,87	2,12	2,34	2,55	2,74
45°	0	0	1,00	1,41	1,73	2,00	2,24	2,45	2,64
60°	— 0,50	"	0,71	1,22	1,58	1,87	2,12	2,34	2,55
75°	— 0,66	"	0,58	1,16	1,53	1,83	2,08	2,31	2,52
90°	— 0,70	"	0,55	1,14	1,52	1,82	2,07	2,30	2,51
$\left(2^{o}.\ \alpha=22^{o}\,30'\ldots\ \text{tang}\,\pi\,\frac{\rho^2}{\lambda}=\cos 2\omega\right).$									
0°	0,50	0,71	1,22	1,58	1,87	2,12	2,34	2,55	2,74
15°	0,45	0,67	1,20	1,56	1,86	2,11	2,33	2,54	2,73
30°	0,30	0,55	1,14	1,52	1,82	2,07	2,30	2,51	2,70
45°	0	0	1,00	1,41	1,73	2,00	2,24	2,45	2,64
60°	— 0,30	"	0,84	1,30	1,64	1,92	2,17	2,39	2,59
75°	— 0,45	"	0,74	1,24	1,60	1,88	2,13	2,36	2,56
90°	— 0,50	"	0,71	1,22	1,58	1,87	2,12	2,34	2,55
$\left(3^{o}.\ \alpha=31^{o}\,43'\ldots\ \text{tang}\,\pi\,\frac{\rho^2}{\lambda}=\frac{1}{2}\cos 2\omega\right).$									
0°	0,30	0,55	1,14	1,52	1,82	2,07	2,30	2,51	2,70
15°	0,26	0,51	1,12	1,50	1,80	2,06	2,29	2,50	2,69
30°	0,16	0,40	1,08	1,47	1,78	2,04	2,27	2,48	2,68
45°	0	0	1,00	1,41	1,73	2,00	2,24	2,45	2,64
60°	— 0,16	"	0,92	1,36	1,68	1,96	2,20	2,42	2,61
75°	— 0,26	"	0,86	1,32	1,65	1,93	2,18	2,40	2,60
90°	— 0,30	"	0,84	1,30	1,64	1,92	2,17	2,39	2,59

Deuxième cas.

Micas parallèles, tourmalines parallèles.

37. Ici $6 = -\alpha$, d'où $B = -A$ et $B' = A'$. Par conséquent,

$$R = 1 + A'^2 V'^2,$$
$$P = -(A'^2 V^2 - A^2),$$
$$Q = -2 AA'V.$$

Si on compare ces valeurs aux précédentes, on voit immédiatement que P et Q ont tous deux changé de signe, et par conséquent l'équation polaire des franges n'a pas changé. Les franges sont donc les mêmes que précédemment : seulement P ayant changé de signe, les franges sombres du premier cas sont devenues les franges brillantes dans celui-ci et réciproquement. On construira donc les nouvelles franges sombres avec les nombres du tableau qui correspondent aux valeurs paires de k.

38. L'intensité des franges brillantes est

$$\frac{1}{2}(R + \sqrt{P^2 + Q^2} = 1.$$

Celle des franges sombres est

$$\frac{1}{2}(R - \sqrt{P^2 + Q^2}) = A'^2 V'^2 = \cos^2 2\alpha \sin^2 2\omega.$$

Les deux espèces de franges sont donc complémentaires des précédentes (n° 35) ; on devait s'y attendre, puisque l'angle des tourmalines a varié de 90 degrés.

39. Ces franges sombres présentent souvent un aspect singulier : elles ressemblent à des ellipses dont les foyers seraient marqués par des points noirs, *fig.* 15. Ces points noirs sont les extrémités de l'axe de la première frange qui a la forme d'un ∞, et qui n'est bien sombre qu'aux extrémités de l'axe. Si, en effet, on suppose, pour simplifier les

calculs, $\alpha = 22^\circ 30'$, comme dans la *fig.* 15, on trouve que l'intensité des franges sombres est

pour	$\omega = 0^\circ$	15°	30°	45°	60°	75°	90°
	$I = 0$	$\frac{1}{8}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{8}$	$\frac{1}{8}$	$0.$

Mais dans la première frange, la branche qui irait de 45 à 90 degrés est imaginaire ou n'existe pas, et l'on voit que l'intensité n'y est très-faible que dans le voisinage des extrémités a et a' de l'axe.

Troisième cas.

Un mica supprimé, tourmalines croisées (franges d'Airy).

40. Si on supprime l'un des micas, ou si on le met parallèle ou perpendiculaire à la tourmaline voisine, on trouve les *courbes d'Airy*, *fig.* 16. Par exemple, si $6 = 0$, $B = 0$ et $B' = 1$; si en outre les tourmalines sont croisées, ou si $\mu = 90 - \alpha$, $M = A$ et $M' = -A'$. Les coefficients de l'équation fondamentale deviennent alors :

$$R = 1 - A'V'(A'V' - AV) = 1 - \cos 2\alpha \cos 2\varphi \cos 2(\alpha + \varphi),$$
$$P = A'V(AV' + VA') = \cos 2\alpha \sin 2\varphi \sin 2(\alpha + \varphi),$$
$$Q = A(AV' + VA') = \sin 2\alpha \sin 2(\alpha + \varphi).$$

41. P et Q ayant un facteur commun $\sin 2(\alpha + \varphi)$, l'intensité est constante lorsque ce facteur est nul ou pour $\varphi = -\alpha$ et $90 - \alpha$. *Les franges sont donc traversées par une croix parallèle aux tourmalines*, OT et OT', *fig.* 16.

L'intensité de cette croix est $\frac{1}{2} R = \frac{1}{2} \sin^2 2\alpha$; elle serait égale à $\frac{1}{4}$ si α était égal à $22^\circ 30'$, comme dans la figure.

42. Cette croix divise chaque frange en quatre segments alternativement brillants et sombres.

L'intensité de ces segments n'est pas constante : elle est minimum et égale à zéro pour les franges sombres lorsque

$\varphi = 0$ ou 90, c'est-à-dire sur la section principale OM et sur la section perpendiculaire O*m* du premier mica. A partir de ces lignes l'intensité va en croissant jusqu'à la croix où nous avons vu qu'elle était $\frac{1}{2}\sin^2 2\alpha$.

L'intensité des franges brillantes est maximum et égale à 1 lorsque $\text{tang}\, 2\varphi = \frac{2}{\text{tang}\, 2\alpha}$.

43. Pour construire la courbe, il convient de la rapporter à ses axes en prenant pour ligne fixe une ligne OA à 45 degrés au-dessous de la section principale du mica. Son équation devient alors

$$\text{tang}\, 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} = -\frac{\text{tang}\, 2\alpha}{\cos 2\omega}.$$

Nous la construirons seulement dans le cas où $\alpha = 22°30'$, ce qui donne

$$\text{(21)} \qquad \text{tang}\, 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} = -\frac{1}{\cos 2\omega}.$$

En désignant par z le plus petit arc positif satisfaisant à cette équation

$$2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} = z + k\pi,$$

d'où

$$\rho = \sqrt{\frac{\lambda}{2}} \cdot \sqrt{\frac{z}{\pi} + k} = \rho' \sqrt{\frac{\lambda}{2}}.$$

Ce calcul donne pour les quatre premières franges, *fig.* 16 :

$\omega = \pm$	$\frac{z}{\pi}$	VALEURS DE ρ' POUR $k =$			
		0	1	2	3
0°	0,75	0,87	1,32	1,66	1,94
22° 30′	0,70	0,84	1,30	1,64	1,92
45°	0,50	0,71	1,22	1,58	1,87
67° 30′	0,30	0,55	1,14	1,52	1,82
90°	0,25	0,50	1,10	1,50	1,80

44. Pour distinguer les franges sombres des franges brillantes, il faut remarquer que dans le quadrant TOT′ (ou dans son opposé $T_1OT'_1$), c'est-à-dire quand ω varie de 22° 30′ à 90 + 22° 30′, P et cos z sont de même signe, le produit P cos $(z + k\pi)$ est donc positif si k est pair. Les franges sombres correspondent donc aux valeurs paires de k, 0, 2, 4,..., dans ces deux quadrants; elles correspondent aux valeurs impaires dans les quadrants voisins.

45. On trouve pour l'intensité de ces franges dans chaque quadrant :

Intensité des franges d'Airy pour $\alpha = 22°,5$.

ANGLES COMPTÉS A PARTIR			INTENSITÉ DES FRANGES			
De OT ou de la croix.	De OM, φ.	De OA, ω.	Sombres. $\frac{1}{2}(R - \sqrt{P^2+Q^2})$.		Brillantes. $\frac{1}{2}(R + \sqrt{P^2+Q^2})$.	
0°	−22° 30′	22° 30′	Croix	0,250	Croix	0,250
22° 30′	0°	45°	Minim.	0,000		0,500
45°	22° 30′	67° 30′		0,067		0,933
54° 13′	31° 43′	76° 43′		0,100	Maxim.	1,000
67° 30′	45°	90°		0,147		0,853
90°	67° 30′	112° 30′	Croix	0,250	Croix	0,250

On voit que le maximum des franges brillantes n'est pas dans la même direction que le minimum des franges sombres; cette circonstance, jointe à l'intensité notable que possède la frange sombre dans la plus grande partie de son étendue, explique pourquoi ces franges ont si peu d'éclat. Cet éclat peut être beaucoup augmenté si l'on met les deux micas du même côté du spath, et c'est le dernier cas que je me propose d'examiner.

Quatrième cas.

Les deux micas du même côté du spath.

46. Reportons-nous à la *fig.* 4 et changeons-en toutes les données de la manière suivante :

OT sera toujours l'axe de la première tourmaline et OM la section principale du premier mica.

OS sera la section principale du second mica, l'angle $MOS = \mu$.

OM′ sera le plan d'incidence, il fait avec la section principale du second mica un angle $M'OS = \omega$; soit $X = \sin 2\omega$ et $X' = \cos 2\omega$.

OT′ sera l'axe de la deuxième tourmaline, il fait avec le plan d'incidence un angle $T'OM' = \theta$; soit $T = \sin 2\theta$, et $T' = \cos 2\theta$.

Changeons, d'après ces données, les éléments du tableau du n° 7, calculons comme au n° 8 l'interférence des rayons émergents et nous trouverons :

$$2I = R - P\cos 2\pi\frac{\rho^2}{\lambda} - Q\sin 2\pi\frac{\rho^2}{\lambda},$$
$$R = 1 + T'(A'M'X' + AX),$$
$$P = T(A'M'X - AX'),$$
$$Q = A'MT.$$

47. Cette équation donne encore des franges circulaires :

1°. Si Q est nul (ou si A′ ou M est nul); on a alors les *anneaux à deux croix ou les anneaux du spath;*

2°. Si P est nul (ou si M′ et A sont nuls); on a alors *les anneaux à une croix ou les anneaux d'Airy.*

48. Dans tous les cas *les franges sont coupées par une croix parallèle à la seconde tourmaline* ou correspondant à $T = 0$. Cette croix partage les franges comme celles d'Airy en quatre segments alternativement brillants et sombres.

49. L'équation générale des franges est ici

$$\text{tang}\, 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} = \frac{\sin 2\mu}{\cos 2\mu \sin 2\omega - \text{tang}\, 2\alpha \cos 2\omega}.$$

Si on veut reproduire les *franges d'Airy* ou l'équation (21), il suffit de supposer

$\alpha = 22^\circ 30'$ ou le premier mica à $22^\circ 30'$ de la première tourmaline,
$\mu = 45$ degrés ou le second mica à 45 degrés du premier,

et alors

$$(21) \qquad \text{tang}\, 2\pi \frac{\rho^2}{\lambda} = -\frac{1}{\cos 2\omega}.$$

La seconde tourmaline est encore arbitraire ; si nous cherchons avec notre appareil quelle position il faut lui donner pour que les franges soient les plus belles possible, nous trouvons qu'il faut la mettre à $22^\circ 30'$ de la première ou parallèlement au premier mica, et comme l'angle des tourmalines est toujours égal à $\alpha + \mu + \omega + \theta$, nous en conclurons que dans ce cas $\theta = -(45 + \omega)$. Les équations du n° 46 se simplifient alors à l'aide des hypothèses suivantes :

$$\alpha = 22^\circ 30' \qquad A = A' = \sqrt{\frac{1}{2}}$$

$$\mu = 45, \qquad M = 1, \quad M' = 0,$$

$$\theta = -(45 + \omega), \qquad T = -\cos 2\omega, \quad T' = -\sin 2\omega,$$

$$R = 1 - \sqrt{\frac{1}{2}} \sin^2 2\omega,$$

$$P = \sqrt{\frac{1}{2}} \cos^2 2\omega,$$

$$Q = -\sqrt{\frac{1}{2}} \cos 2\omega.$$

La croix placée sur la seconde tourmaline correspond à $\omega = \pm 45°$. C'est à partir de cette croix que la frange change de nature, *fig.* 17.

50. Les segments sombres sont faciles à caractériser, parce qu'ici P est toujours positif; par conséquent dans le tableau du nº **43** les rayons vecteurs des franges sombres correspondent aux valeurs impaires de k dans le quadrant Mom et dans son opposé par le sommet $M_1 om_1$; ils correspondent aux valeurs paires dans les quadrants voisins.

51. On trouve dans chaque quadrant

ANGLE COMPTÉ A PARTIR		INTENSITÉ DES FRANGES			
De la croix OT'.	De l'axe OM'.	Sombres.		Brillantes.	
0°	− 45°	Croix.	0,147	Croix.	0,147
22° 30'	− 22° 30'		0,017		0,629
45°	0°	Minim.	0,000	Maxim.	1,000
67° 30'	22° 30'		0,017		0,629
90°	45°	Croix.	0,147	Croix.	0,147

En comparant le tableau précédent à celui du nº **45**, on s'explique facilement pourquoi ces nouvelles franges ont plus d'éclat que celles d'Airy. La croix les coupe plus symétriquement, l'intensité des franges sombres est moindre, tandis que celle des franges brillantes est plus considérable, et enfin le minimum des premières est placé à côté du maximum des secondes.

RECHERCHES SUR LES PRODUITS DE L'OXYDATION DES SUBSTANCES ALBUMINOIDES PAR L'HYPERMANGANATE DE POTASSE;

PAR M. A. BÉCHAMP.

Il y a deux ans, dans un travail sur les substances albuminoïdes, j'ai commencé l'étude de l'action de l'hypermanganate de potasse sur ces composés. Depuis lors, malgré les exigences d'un enseignement nouveau, j'ai continué de m'occuper de cet objet. A cette époque j'avais déjà observé que par l'oxydation des substances albuminoïdes sous une influence alcaline, il se produisait un acide d'abord, de l'urée à un certain moment de l'opération, et qu'à la fin, lorsque toute matière organique avait disparu, on retrouvait l'azote de ces substances à l'état de sulfate d'ammoniaque.

J'ai cherché à préciser davantage la nature des produits qui prennent simultanément ou successivement naissance. C'est ainsi que j'ai isolé une matière insoluble dans l'eau, notablement différente de l'albumine, et au moins deux produits acides formant des sels de baryte solubles et des sels de plomb insolubles. Malheureusement ces composés sont incristallisables; mais j'ai pu me convaincre qu'il existe au moins deux combinaisons acides différentes : 1° par leur solubilité dans l'alcool concentré ou dans un mélange d'alcool et d'éther ; 2° par l'intensité de leur pouvoir rotatoire. Je me suis assuré, en effet, que le pouvoir rotatoire moléculaire de l'albumine du blanc d'œuf, relatif à la teinte de passage, est compris entre 40° ↘ et 42° ↘ ; or les acides solubles dans l'alcool que j'ai examinés ont des pouvoirs rotatoires moléculaires relatifs à la même teinte qui ne sont pas inférieurs à 43° ↘, 49°,4 ↘, 52°,4 ↘ et 55°,5 ↘.

Sans doute rien ne prouve jusqu'ici que j'aie obtenu quatre acides distincts, mais les nombres que je viens de donner démontrent qu'il se forme au moins deux acides par l'oxydation de l'albumine sous une influence alcaline. Il est remarquable que les produits les plus solubles dans l'alcool ou dans l'alcool éthéré, soient ceux qui ont le pouvoir rotatoire le plus élevé. Je ne veux pas insister en ce moment sur l'intérêt qu'offrent les résultats que je viens d'indiquer au sujet de la constitution de l'albumine, mais j'ajouterai que toutes les matières albuminoïdes méthodiquement oxydées donnent ainsi naissance à des composés analogues ou identiques à ceux dont je viens d'annoncer la formation ; que plusieurs autres combinaisons azotées naturelles engendrent de la même façon des produits variés, et qu'enfin, ainsi que je l'ai déjà annoncé, la combustion des matières azotées par voie humide peut être totale sous l'influence du même agent oxydant, à tel point que je me suis déjà assuré que l'on pouvait ainsi doser le soufre et le phosphore des matières azotées qui contiennent ces métalloïdes dans leur molécule.

Je croyais pouvoir attendre que mes recherches fussent plus avancées pour les publier; mais comme depuis quelque temps il a été plusieurs fois question de l'emploi de l'hypermanganate de potasse comme agent oxydant des matières organiques, j'ai cru nécessaire, pour conserver à mes études leur originalité, de publier ces résultats préliminaires. En attendant la fin de mes recherches, je suis certain d'être agréable aux chimistes qui se servent de l'hypermanganate de potasse comme moyen d'étude, de leur indiquer un procédé qui leur permettra de s'en procurer beaucoup et de très-pur.

NOTE SUR LA PRÉPARATION DE L'HYPERMANGANATE DE POTASSE;

PAR M. A. BÉCHAMP.

Deux procédés sont recommandés par les auteurs pour la préparation de l'hypermanganate de potasse. Le premier, que Chevillot et Edwards employaient pour faire le caméléon minéral, consiste à calciner un mélange de bioxyde de manganèse et de potasse caustique ; le second, proposé par M. Wœhler, revient à fournir au mélange précédent l'oxygène nécessaire à l'acidification du manganèse, en y ajoutant du chlorate de potasse. Le premier procédé ne réussit bien que sur de petites quantités et fournit peu de produit; le second donne un résultat qu'il est difficile de débarrasser du chlorure potassique produit par la calcination ou du chlorate de potasse non décomposé, lequel en outre entre en combinaison avec l'hypermanganate, de façon qu'en définitive le rendement n'est pas très-abondant. J'ai dû chercher, dans l'intérêt de mes études, un procédé à la fois économique et fournissant un produit pur. Il revient à appliquer à cette préparation le procédé que M. Thenard a conseillé pour préparer le bioxyde de barium, procédé qui consiste, comme on sait, à chauffer la baryte caustique dans un courant d'oxygène.

Voici comment j'opère : J'introduis dans une bassine de fer 10 parties de peroxyde de manganèse finement pulvérisé et lavé à l'acide nitrique faible, 12 parties de potasse caustique bien fondue (celle du commerce de la droguerie contient souvent plus du sixième de son poids d'eau) et très-peu d'eau, juste ce qu'il en faut pour que le mélange devienne pâteux sur le feu. Je dessèche rapidement en remuant sans cesse avec une forte spatule de fer : la masse se

prend ainsi en grumeaux plus ou moins volumineux et suffisamment poreux ; à la fin je donne un bon coup de feu pour chasser toute l'humidité. Pendant ce traitement la masse prend déjà une teinte verte. Le mélange alcalin encore chaud est introduit dans une cornue tubulée en grès dans l'axe de laquelle on a ajusté d'avance à l'aide d'un bon bouchon entouré de lut argileux, un tube de verre vert d'un diamètre aussi grand que possible. Il faut que ce tube atteigne le fond de la panse de la cornue et que, pour empêcher qu'il ne s'obstrue, on entoure son ouverture inférieure de quelques fragments de verre concassé. Cette cornue est placée sur un *fromage* élevé ou sur un cône en tôle, dans un fourneau muni de son laboratoire, de façon qu'elle puisse être chauffée par toute sa surface. A son col on adapte un tube recourbé qui plonge de 2 centimètres dans du mercure. Par le tube de verre qui pénètre jusqu'au fond de la panse de la cornue, on fait arriver un courant d'oxygène sec et exempt d'acide carbonique. Lorsque la cornue a été portée au rouge sombre, l'absorption de l'oxygène commence; cette absorption est si rapide, que, malgré l'abondance du dégagement de ce gaz, aucune bulle ne s'échappe par le tube qui est adapté au col de la cornue. On reconnaît que l'action touche à sa fin lorsque l'oxygène commence à se dégager par l'orifice du tube qui plonge dans le mercure; on peut le reconnaître aussi en observant qu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau ; en effet par l'équation

$$MnO^2 + O + KOHO = MnO^3KO + HO$$

il est visible que l'oxygène absorbé est proportionné à l'eau dégagée. Seulement l'absorption est un peu plus considérable que ne l'indique l'équation, attendu qu'il se forme en même temps de l'hypermanganate. Quoi qu'il en soit, lorsque l'absorption est terminée, je laisse refroidir la cornue et je la vide, ce qui est très-facile, car la masse n'est presque pas agglomérée; cette masse est reprise plusieurs

fois par l'eau chaude ; la liqueur bleu-verdâtre que l'on obtient ainsi contient le mélange de manganate et d'hypermanganate. Pour décomposer le manganate, je profite d'une indication de M. Mitscherlich qui a transformé le manganate de baryte en hypermanganate par l'action de l'acide carbonique, et de l'observation de Forchhammer qui a montré que cet acide fait passer le manganate du vert au rouge. Je fais donc passer dans la liqueur un courant d'acide carbonique lavé, jusqu'à ce que la dissolution ait pris la teinte rouge caractéristique de l'hypermanganate. On laisse reposer pendant vingt-quatre heures pour donner au bioxyde de manganèse résultant du dédoublement de l'acide manganique le temps de se séparer; on décante et on fait rapidement évaporer la liqueur; on peut pour cela, sans danger, porter la température presque jusqu'à l'ébullition du liquide. Par le refroidissement on obtient du premier coup une belle cristallisation d'hypermanganate. On continue de concentrer tant qu'on obtient des cristaux prismatiques. J'ai obtenu dans plusieurs expériences de superbes aiguilles de ce sel qui n'avaient pas moins de 3 centimètres de longueur. En général, pour 1 kilogramme de bioxyde employé, on retire de 350 à 400 grammes d'hypermanganate de première cristallisation. Mais je crois que le rendement pourra devenir encore plus considérable.

Il est évident qu'en suivant le procédé que je viens de décrire, l'hypermanganate peut être obtenu exempt de sulfates et de chlorures, car on est toujours maître d'employer de la potasse qui ne contienne aucun de ces sels.

Remarque. — Je prépare l'oxygène par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique. Il est prudent de faire passer le gaz successivement dans une dissolution de potasse caustique, dans de l'acide sulfurique concentré et sur du chlorure de calcium, afin d'empêcher qu'il n'arrive ni acide carbonique, ni eau, ni acide sulfurique dans la cornue. Le résidu qui provient de cette opération étant calciné,

fournit du sulfate manganeux exempt de fer. Je précipite la dissolution de ce sel par les dernières eaux mères qui refusent de donner de l'hypermanganate et qui contiennent beaucoup de carbonate. Le carbonate de manganèse calciné à l'air se transforme en sesquioxyde. Cet oxyde, ajouté au bioxyde provenant de l'action de l'acide carbonique sur le manganate, sert dans d'autres opérations qui se font ainsi avec des produits plus riches en manganèse. Dans ce cas, sur 8 parties de cet oxyde il faut ajouter 11 parties de potasse caustique et opérer comme il vient d'être dit.

MÉMOIRE

Sur quelques oxychlorures nouveaux et sur quelques phénomènes de statique chimique relatifs aux combinaisons basiques des principaux sesquioxydes;

PAR M. A. BÉCHAMP.

---

1. L'hydrate gélatineux de sesquioxyde de fer et le sesquichlorure du même métal sont, à divers titres, des combinaisons fort importantes. Ayant eu l'occasion de m'occuper de ces deux composés (1), j'ai fait quelques remarques que j'ai trouvées applicables à d'autres combinaisons de même nature.

2. Les chlorures métalliques et les oxydes correspondants s'unissent souvent pour former des combinaisons insolubles ou peu solubles, quelle que soit d'ailleurs la solubilité des chlorures et des oxydes qui en font partie.

3. Ces combinaisons se font ordinairement dans des rapports assez simples. Ainsi l'on connaît avec la chaux le composé ClCa, 3CaO; avec l'oxyde de zinc, les oxychlorures

---

(1) *Montpellier médical*, tome I, pages 274 et 375 (1858).

$ClZn, 3ZnO$; $ClZn, 6ZnO$; $ClZn, 9ZnO$; avec le bioxyde de mercure, les combinaisons $ClHg, 3HgO$; $ClHg, 6HgO$; avec l'oxyde de plomb, $(PbCl)^3, PbO$ jusqu'à $PbCl, 5PbO$; les oxydes d'antimoine et de bismuth produisent les oxychlorures $SbCl^3, 5SbO^3$; $Bi^2Cl^3, 2Bi^2O^3$. Tous ces composés sont insolubles.

4. Les oxychlorures de fer et d'aluminium passent ordinairement pour être insolubles. Cependant M. Phillips avait découvert une combinaison très-soluble de sesquichlorure et de sesquioxyde de fer, dont la composition peut être représentée par la formule

$$Cl^3Fe^2, 13Fe^2O^3 \text{ (1)}.$$

M. Moberg avait aussi annoncé l'existence de deux combinaisons solubles d'oxyde et de chlorure de chrome, $(Cl^3Cr^2)^2Cr^2O^3$ et $Cl^3Cr^2 2Cr^2O^3$ (2).

5. Si certains oxychlorures sont insolubles et d'une constitution assez simple, il en est d'autres qui, comme les combinaisons découvertes par Phillips et Moberg sont au contraire solubles et très-complexes on pourrait presque dire indéterminées et telles, que si Berthollet avait encore à soutenir sa thèse contre Proust, il pourrait les invoquer avec succès.

6. Jusqu'ici on n'a obtenu que des combinaisons d'oxydes avec des chlorures du même métal; on n'a considéré l'action des bases sur les sels que sous le rapport des phénomènes de déplacement. Il existe en réalité des oxychlorures à deux métaux.

Le présent travail a pour objet :

I. L'étude d'une nouvelle classe d'oxychlorures ou d'oxybromures basiques à un ou à deux métaux.

---

(1) Gmelin, *Handbuch der anorganischen Chemie*, tome III, page 234 (1853).
(2) *Ibid.*, tome II, page 563.

II. L'étude de l'action de certaines bases MO sur les sesquichlorures.

III. L'étude de quelques phénomènes nouveaux de statique chimique.

IV. L'étude des propriétés intrinsèques des oxychlorures multisesquioxybasiques, unimétalliques et hétérométalliques.

I. — *D'une nouvelle classe d'oxychlorures ou d'oxybromures basiques à un ou à deux métaux.*

1. Les sesquioxydes de fer, de chrome, d'aluminium, à l'état d'hydrates gélatineux, se dissolvent dans les sesquichlorures ou sesquibromures correspondants, pour engendrer des combinaisons basiques qui sont très-solubles, bien que la quantité d'oxyde puisse atteindre un nombre excessif. Il peut aussi arriver qu'un sesquioxyde d'un métal donné se dissolve dans le chlorure correspondant d'un autre métal, par exemple l'oxyde de chrome dans le perchlorure de fer ou dans celui d'aluminium, l'oxyde de fer dans le chlorure de chrome, sans que la dissolution soit accompagnée du déplacement de l'autre oxyde. Ces combinaisons possèdent un certain nombre de propriétés communes qui en font une classe à part dans les combinaisons métalliques minérales, ainsi que nous le verrons dans la troisième et la quatrième Partie.

2. Quelques-unes de ces combinaisons sont déjà l'objet d'applications utiles : un autre travail traitera de ce sujet.

Des oxychlorures basiques de sesquioxyde de fer.

3. Il existe deux séries d'oxychlorures de fer : l'une est formée de combinaisons insolubles, l'autre de combinaisons solubles. La première contient le sesquioxyde de fer

sous sa modification insoluble, l'autre sous sa modification soluble (1).

A. *Sesquichlorures oxyferriques insolubles.*

4. Berzelius (2) parle d'un oxychlorure ferrique insoluble qui se produit quand on expose le protochlorure de fer au contact de l'air; mais il fait observer que, dès qu'on vient à laver la combinaison avec de l'eau, elle se dissout : la combinaison étant seulement insoluble dans l'excès du sel ferreux.

5. M. Dumas dit (3) : « Quand on ajoute au sesquichlorure » de fer une base alcaline en quantité insuffisante pour le » décomposer complétement, il s'en précipite un composé » de peroxyde et de perchlorure de fer qui n'a pas été examiné. » Dans ce cas, il se forme d'abord, comme nous le verrons dans la seconde Partie, une combinaison soluble qui contient 5 équivalents de peroxyde pour 1 de chlorure.

Les véritables oxychlorures ferriques insolubles se forment dans les circonstances suivantes :

6. Dans la préparation du perchlorure de fer par l'action de l'acide nitrique sur le protochlorure, si l'on ajoute une quantité insuffisante d'acide chlorhydrique, il se forme un précipité jaune qui ne se redissout plus que difficilement dans l'acide chlorhydrique et qui est insoluble dans l'eau. Les Traités de Chimie ne donnent aucune indication sur ce précipité jaune qui mérite cependant d'être connu et étudié; car il est remarquable, non-seulement par son insolubilité quand on le compare à la solubilité d'une autre combinaison aussi riche en oxyde, mais encore par l'énergie avec laquelle le chlore y est retenu.

---

(1) J'appelle *modification soluble du peroxyde de fer* celle qui existe dans l'hydrate gélatineux; *modification insoluble* celle qui ne peut pas être séparée à l'état gélatineux de ses combinaisons.

(2) *Traité de Chimie*, tome IV, page 185; édition française de 1831.

(3) *Traité de Chimie appliquée aux arts*, tome III, page 50.

7. Pour transformer le protochlorure de fer en perchlorure par l'acide nitrique, on emploie les quantités données par l'équation

$$6\,FeCl + 3\,HCl + NO^5\,aq = 3\,Fe^2Cl^3 + 3\,HO + NO^2 + aq.$$

Si l'on traite une dissolution de protochlorure de fer assez concentrée pour être sur le point de cristalliser, par moins d'acide chlorhydrique que n'en indique l'équation et par tout l'acide nitrique indiqué, mais ajouté peu à peu à la dissolution préalablement portée à 100 degrés, la réaction devient très-vive; un moment vient où elle est tumultueuse, menaçant de faire déborder le liquide. Ce moment passé, la liqueur qui était noire devient jaune et trouble. Il s'y forme un précipité qui ne se dissout pas dans l'eau et difficilement dans l'acide chlorhydrique. Par la filtration on peut recueillir ce précipité.

8. Si dans l'opération précédente on fait varier la température, la quantité d'acide chlorhydrique et la concentration de la dissolution, la couleur et la composition du précipité varient également.

9. Le précipité obtenu dans une opération où l'on avait employé un peu plus du tiers de l'acide chlorhydrique donné par l'équation, a été soumis à l'analyse, après avoir été rapidement lavé à l'eau distillée. Je pensais qu'il suffirait de le faire bouillir avec l'ammoniaque caustique pour lui enlever tout son chlore : il n'en fut rien. La potasse caustique elle-même, en dissolution concentrée et bouillante, n'enlève pas les dernières traces de chlore. Pour y parvenir, il est nécessaire de calciner la combinaison avec le carbonate de soude; mais l'oxyde de fer que l'on obtient ainsi est tellement divisé, qu'il est impossible de le recueillir sans perte.

Voici le procédé d'analyse que j'ai appliqué. Par l'action de l'acide sulfureux en présence de la quantité nécessaire d'acide sulfurique, je ramène l'oxyde ferrique en oxyde fer-

reux ; j'oxyde de nouveau par l'acide nitrique et je précipite le peroxyde de fer par l'ammoniaque ; dans la liqueur filtrée et les eaux de lavages réunies, je précipite le chlore par le nitrate d'argent, etc. Voici les résultats de deux dosages :

	I.		II.
Chlorure d'argent....	0,262	Chlorure d'argent....	0,614
Peroxyde de fer.....	0,661	Peroxyde de fer.....	1,486

Moyenne en centièmes :

Perchlorure de fer.....	14,2
Peroxyde de fer.......	85,8
	100,0

Ces nombres conduisent à la formule

$$Fe^2Cl^3,\ 12\,Fe^2O^3,$$

qui exige :

Perchlorure de fer.....	14,5
Peroxyde de fer.......	85,5
	100,0

10. Ce composé est à peine sapide : cependant l'eau qui séjourne sur lui devient rapidement acide, ce qui témoigne d'une décomposition partielle. Toutefois cette eau n'enlève que de faibles traces de fer ; elle ne contient presque que de l'acide chlorhydrique qui, vu sa dilution, est sans action sur le composé nouveau qui se forme.

11. J'ai délayé une certaine quantité de la combinaison dans une grande quantité d'eau : elle ne se déposa ensuite qu'avec une excessive lenteur. Après quarante-huit heures j'ai recueilli ce qui s'était déposé. Le produit, analysé par le procédé de réduction préalable, a fourni :

Chlorure d'argent.............	$0^{gr},321$
Peroxyde de fer...............	$0^{gr},962$

En centièmes :

Sesquichlorure de fer	10,84
Peroxyde de fer	89,16
	100,00

Ces nombres se traduisent par la formule

$$Fe^2Cl^3\ 17Fe^2O^3.$$

12. L'eau qui agit sur la combinaison initiale lui enlève donc de l'acide chlorhydrique, et il se produit un oxychlorure plus basique.

J'ai dit que l'ammoniaque n'enlevait pas tout le chlore de ces oxychlorures. Ayant délayé la combinaison initiale dans de l'ammoniaque caustique étendue de son volume d'eau, j'ai vu la précipitation d'un nouveau composé se faire aussitôt. Après vingt-quatre heures de contact, j'ai recueilli le précipité et l'ai lavé jusqu'à ce que le nitrate d'argent n'accusât plus de chlore dans l'eau de lavage. La combinaison est plus foncée que les précédentes, non gélatineuse, mais sa couleur n'atteint pas celle du peroxyde de fer. Analysée par le procédé de réduction préalable, elle a fourni :

Chlorure d'argent	0gr,045
Peroxyde de fer	1gr,219

En centièmes :

Perchlorure de fer	1gr,38
Peroxyde de fer	98gr,62

Ces nombres se traduisent très-bien par la formule

$$Fe^2Cl^3,\ 144Fe^2O^3.$$

13. Enfin la combinaison primitive a été mise à bouillir avec l'ammoniaque caustique; le résidu a été lavé sur le

filtre avec de l'eau ammoniacale et enfin analysé. J'ai obtenu :

Chlorure d'argent........................	$0^{gr},045$
Peroxyde de fer..........................	$2^{gr},022$

Soit en centièmes :

Sesquichlorure de fer.....................	0,85
Sesquioxyde de fer........................	99,15
	100,00

14. *Action de l'eau sur le perchlorure de fer.* « La » dissolution (du perchlorure de fer), dit M. Dumas, re- » produit peu de perchlorure par l'évaporation ; il se forme » de l'acide chlorhydrique et du peroxyde qui se séparent » bien au-dessous de la chaleur rouge. D'où l'on voit qu'à » l'aide d'une température convenable, le perchlorure de » fer doit décomposer l'eau (1). »

M. de Senarmont (2), ayant chauffé une dissolution de sesquichlorure de fer à haute température en tube scellé, obtint du peroxyde de fer anhydre.

Si, au lieu d'opérer de ces deux manières, on étend la dissolution jaune du sesquichlorure neutre avec une grande quantité d'eau (10 grammes environ de chlorure supposé anhydre dans un litre d'eau distillée) et qu'on ne chauffe qu'à 100 degrés sous la pression atmosphérique, on remarque que la liqueur prend d'abord une teinte rouge et que, dès que la dissolution commence à bouillir, elle louchit. Après un quart d'heure d'ébullition il se produit un abondant précipité jaune. Ce précipité n'augmente pas par une ébullition plus prolongée. Si l'on ajoute un peu de chlorure de sodium à la dissolution, la décomposition paraît être accélérée.

---

(1) DUMAS, *Traité de Chimie appliquée aux arts*, tome III, page 50.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXXII, page 762.

15. Le précipité a été recueilli, rapidement lavé à l'eau distillée et soumis à l'analyse. La liqueur qui surnage le précipité est d'un jaune pur, telle qu'est la dissolution du perchlorure de fer dans un excès d'acide chlorhydrique.

Voici le résultat de l'analyse du sesquioxychlorure formé par l'ébullition du perchlorure dans l'eau distillée :

Poids du composé séché à 100 degrés...	$1^{gr},375$
Chlorure d'argent..................	$0^{gr},44$
Sesquioxyde de fer................	$1^{gr},101$

Savoir :

Perchlorure de fer........	0,1661	12,08
Peroxyde de fer..........	1,0192	74,13
Eau (par différence)......	0,1897	13,79
	1,3750	100,00

La formule

$$(Fe^2Cl^3)^2, 25Fe^2O^3, 41Aq,$$

exige :

Perchlorure de fer	12,06
Peroxyde de fer..	74,23
Eau...........................	13,71
	100,00

L'équation suivante exprime la décomposition qu'éprouve le perchlorure de fer par l'eau sous l'influence de l'ébullition :

$$27Fe^2Cl^3 + 75HO = (Fe^2Cl^3)^2 25Fe^2O^3 + 75ClH.$$

B. *Sesquichlorures oxyferriques solubles.*

16. Ces combinaisons, probablement fort nombreuses, s'obtiennent toutes par l'action de l'hydrate gélatineux de sesquioxyde de fer sur une dissolution convenablement étendue de sesquichlorure de fer.

17. L'hydrate gélatineux de sesquioxyde de fer récent (Fe^2O^3, 138 Aq) est soluble en grande quantité dans une

dissolution de sesquichlorure de fer neutre (préparé en dissolvant l'hydrate Fe^2O^3, 99Aq, dans l'acide chlorhydrique fumant à 40 pour 100 d'acide réel) (1). La dissolution s'opère d'abord très-rapidement, puis elle se ralentit ; elle est d'autant plus rapide, que l'hydrate gélatineux est plus récent et plus convenablement hydraté (2). J'ai analysé la liqueur au moment où la dissolution semblait se ralentir, c'est-à-dire pendant les mois d'hiver, quelques jours après le commencement de l'expérience, cette liqueur étant d'un rouge brun très-intense.

18. Nous verrons plus loin pourquoi il est impossible de doser directement le chlore dans ces composés. Pour les analyser, on faisait bouillir la dissolution avec un excès d'ammoniaque caustique ; après avoir chassé l'excès d'ammoniaque, on filtrait, etc. Dans la dissolution ammoniacale acidulée par l'acide nitrique on précipitait le chlore par le nitrate d'argent et on calcinait l'hydrate de fer.

Dans les dosages suivants je ne donnerai que les moyennes calculées en centièmes, afin de ne pas trop allonger ce Mémoire. J'ai trouvé de cette façon pour cette première analyse :

	Expérience.			Calcul.
Fe^2Cl^3	28,86	$Fe^2Cl^3, 5Fe^2O^3$	Fe^2Cl^3	28,89
Fe^2O^3	71,14		Fe^2O^3	71,11

(1) Les chimistes qui s'occupent d'analyse savent combien il est difficile de se procurer une dissolution de perchlorure de fer neutre. Le moyen qui m'a le mieux réussi, consiste à diriger un courant de chlore dans la dissolution du protochlorure bien neutre. Pour chasser l'excès de chlore, on expose pendant quelque temps la dissolution dans une étuve chauffée à 50 degrés. J'ai pu me procurer ainsi des dissolutions qui marquaient 38 degrés à l'aréomètre de Baumé.

(2) J'ai eu besoin de déterminer, pour ce travail, la composition exacte des hydrates gélatineux récents de plusieurs oxydes et sesquioxydes. Je donnerai à la fin un tableau qui résume mes dosages. J'ai représenté les résultats de l'analyse par des formules : 1° parce que cela a été possible; 2° pour abréger le discours.

Le composé $Fe^2Cl^3, 5Fe^2O^3$ paraît être un terme défini; je rapporterai plus loin une expérience qui tend à prouver qu'il en est ainsi.

19. Si l'on continue d'ajouter l'hydrate gélatineux dans la liqueur précédente, on obtient des dissolutions de plus en plus riches en peroxyde de fer. J'ai analysé ces dissolutions à divers moments de l'opération et lorsqu'il me semblait que la réaction ne faisait plus de progrès. J'ai vu que les dissolutions qui contenaient $Fe^2Cl^3, 6Fe^2O^3$; $Fe^2Cl^3, 8Fe^2O^3$; $Fe^2Cl^3, 10Fe^2O^3$; se formaient assez rapidement, au bout de huit à dix jours en hiver, plus rapidement en été.

20. Les dissolutions qui contiennent de 5 à 10 équivalents (1) d'oxyde ferrique peuvent être évaporées à siccité, dans l'étuve chauffée à 40 degrés, sans que le résidu cesse d'être soluble. Il n'en est pas de même des suivantes. Cela me fait encore penser qu'il existe entre ces limites quelque combinaison définie.

21. Si l'on continue encore l'addition du même hydrate gélatineux, la liqueur devient de plus en plus foncée, elle s'épaissit, coule difficilement, et il arrive un moment où elle se prend en une gelée qui se dissout parfaitement dans l'eau. J'ai considéré ce terme comme une nouvelle limite et j'ai de nouveau analysé la combinaison :

	Expériences.				Calcul :
Fe^2Cl^3...	14,3	14,8	$Fe^2Cl^3, 12Fe^2O^3$	Fe^2Cl^3...	14,48
Fe^2O^3....	85,7	85,2		Fe^2O^3...	85,52

22. On peut obtenir des combinaisons solubles plus riches en oxyde de fer. En ajoutant de l'eau et du ses-

(1) Si l'on admet que $Fe^2Cl^3 = 3$ équivalents, cette expression est exacte; mais si l'on suppose que dans ces combinaisons Fe^2Cl^3 se comporte comme Al^2Cl^3 dans $Al^2Cl^3, ClNa$, alors $Fe^2Cl^3 = 1$ équivalent et il faudrait dire, dans la phrase que j'explique, des combinaisons à 15, 24 ou 30, etc., équivalents de sesquioxyde.

quioxyde hydraté gélatineux, on liquéfie la masse et on rend la liqueur de nouveau gélatiniforme. Le composé le plus riche en sesquioxyde qu'il m'ait été donné de produire et qui était aussi soluble que les précédents, avait sensiblement pour formule

$$Fe^2Cl^3, 20\,Fe^2O^3:$$

9gr,4 de perchlorure avaient dissous 90gr,6 de peroxyde. D'après M. Ordway (1) 1 équivalent de perchlorure de fer pourrait dissoudre jusqu'à 23 équivalents de peroxyde. Si l'on tente de dissoudre plus de 20 équivalents de sesquioxyde de fer, celui-ci, à la vérité, contracte combinaison, mais le résultat n'est pas réellement soluble (2). On ne peut plus filtrer : le filtre retient une masse qui gélatinise, pendant que l'eau qui passe ne contient presque pas de fer, mais un peu d'acide chlorhydrique. Les lavages à l'eau déterminent, comme avec les oxychlorures insolubles, la décomposition du perchlorure combiné.

23. J'ai dit que les combinaisons qui contiennent de 5 à 10 équivalents de sesquioxyde pour 1 de sesquichlorure peuvent être desséchées sans cesser d'être solubles. Le composé à 10 équivalents se redissout plus difficilement que les autres, et la dissolution, qui conserve quelque chose des propriétés de la combinaison primitive, n'est plus aussi colorée; de plus elle reste opaline, bien qu'elle ne laisse rien déposer. Si l'on évapore la dissolution à 12 équivalents d'oxyde ou celles qui sont plus basiques, on obtient un résidu définitivement insoluble dans l'eau; nous verrons plus loin (3e Partie) pour quelle raison.

24. Quand on précipite ces dissolutions par l'ammoniaque, on observe que le précipité est aussi gélatineux et

---

(1) *Voir* la note placée page 339.

(2) Quand on ajoute un excès de sesquioxyde de fer gélatineux, il se précipite un composé insoluble : l'hydrate absorbe le sesquichlorure comme le ferait une éponge.

retient autant d'eau que l'hydrate primitivement employé. Nous avons fait remarquer que par l'action de l'ammoniaque sur les oxychlorures insolubles il ne se séparait pas d'hydrate gélatineux. Il est donc rationnel d'admettre que dans les deux séries d'oxychlorures de fer qui viennent d'être étudiées, le peroxyde de fer (et sans doute le perchlorure) existent sous deux états moléculaires différents, l'un susceptible de se séparer par l'ammoniaque à l'état d'hydrate gélatineux brun, l'autre non complétement séparable par l'ammoniaque et séparable seulement par la potasse, quoique difficilement à l'état d'oxyde anhydre.

Sesquichlorure de fer et hydrate de sesquioxyde de chrome, sesquichlorure de fer oxychromique.

25. Si l'on consulte les tableaux de l'ordre de tendance des bases pour les acides, on trouve que le sesquioxyde de chrome doit déplacer l'oxyde ferrique. Cela peut être à une température élevée, mais cela n'est point quand on opère à la température ordinaire. Du reste, dans le tableau de l'ordre de tendance des bases pour l'acide chlorhydrique, tel qu'il a été dressé par M. Persoz, les sesquioxydes de fer et de chrome sont voisins (1).

26. La dissolution concentrée de sesquichlorure de fer neutre ne dissout pas l'oxyde de chrome. Si cette dissolution est convenablement étendue et si l'on y ajoute de l'hydrate chromique récemment préparé (2), la dissolution s'accomplit peu à peu. Au bout de trois mois, la dissolution de l'oxyde ne faisant plus de progrès, on a soumis la combinaison à l'analyse.

27. Dans une première analyse j'ai supposé que tout le fer était à l'état de sesquichlorure et tout le chrome à l'état

---

(1) PERSOZ, *Introduction à l'étude de la chimie moléculaire*, page 366.

(2) *Voir* pour la composition de l'hydrate de chrome récent, le tableau page 342.

d'oxyde. J'ai donc précipité la dissolution par l'ammoniaque, à l'ébullition ; le chlore a été dosé dans la liqueur ammoniacale et les deux oxydes ensemble. J'ai obtenu :

Chlorure d'argent	$0^{gr},873$
Oxydes Fe^2O^3 et Cr^2O^3 réunis	$0^{gr},775$

ce qui donne, en supposant que $0^{gr},873$ de chlorure d'argent répondent à du perchlorure de fer, la composition centésimale suivante :

	Expérience.			Calcul.
Fe^2Cl^3	34,97	$Fe^2Cl^34Cr^2O^3$	Fe^2Cl^3	34,36
Cr^2O^3	65,03		Cr^2O^3	65,64

28. Dans une seconde analyse on a opéré de la manière suivante: La dissolution a été mise à bouillir avec l'ammoniaque, etc., le chlore a été dosé dans la liqueur ammoniacale ; les oxydes hydratés ont été redissous dans l'acide chlorhydrique et séparés par l'élégant procédé de M. Chancel : c'est-à-dire qu'on a réduit le sel ferrique en sel ferreux par l'acide sulfureux, fait bouillir la dissolution *très-étendue* avec une quantité suffisante d'hyposulfite de soude jusqu'à ce que la liqueur fût complétement décolorée et que tout l'oxyde de chrome fût précipité. L'oxyde de chrome recueilli sur un filtre a été lavé et calciné : il était d'un beau vert. La liqueur filtrée et les eaux de lavage ont été concentrées ; on y a peroxydé le fer par un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, puis, après avoir séparé le soufre provenant de l'excès d'hyposulfite, le peroxyde de fer a été précipité par l'ammoniaque, etc. L'analyse a fourni :

Chlorure d'argent	1,1935	
Peroxyde de fer	0,223	1,057.
Oxyde chromique	0,834	

Ces nombres sont sensiblement les mêmes que ceux de

la première analyse et conduisent à la même formule.

29. On peut se demander s'il y a là une véritable combinaison et s'il n'y a pas eu quelque phénomène de déplacement. La réponse est facile : 1° l'oxyde de chrome excédant, qui n'avait pas été dissous, ne contenait pas d'oxyde de fer ; 2° il faut remarquer que la formule

$$Fe^2Cl^3, 4Cr^2O^3$$

contient trois fois plus d'oxyde de chrome qu'il n'en faudrait pour déplacer tout l'oxyde de fer du chlorure ; 3° la dissolution est d'un vert brunâtre, la couleur propre de l'oxyde de chrome tend à masquer celle du composé ferrique.

30. J'admets donc que les éléments retrouvés dans la dissolution y existaient à l'état de combinaison. Du reste, nous verrons plus loin que le chlorure de chrome dissout le peroxyde de fer : or ici il est impossible d'admettre un phénomène de déplacement.

Sesquichlorure de fer et alumine hydratée.

31. Des dissolutions de concentrations diverses de sesquichlorure de fer neutre ont été traitées par l'hydrate gélatineux récent d'alumine très-pure (1). L'alumine se dissolvit très-lentement, mais en même temps le peroxyde de fer se précipita sans se redissoudre et la liqueur se décolora peu à peu.

32. Ce résultat n'est pas surprenant : 1° dans l'ordre de tendance des bases pour les acides, on voit que l'alumine déplace très-facilement le peroxyde de fer ; 2° si l'oxyde de fer qui est précipité par l'alumine ne se redissout pas dans l'excès de sesquichlorure de fer, cela tient à l'état particulier de l'oxyde précipité : celui-ci, en effet, n'est pas gélatineux, c'est de l'oxyde anhydre avec sa couleur propre.

---

(1) *Voir* le tableau de la fin pour la composition de la gelée d'alumine.

Nous verrons plus loin qu'il n'en est pas de même lorsqu'on traite le sesquichlorure de fer par les bases MO hydratées solubles ou insolubles : celles-ci précipitent de l'oxyde de fer gélatineux, soluble dans l'excès de sesquichlorure.

Sesquichlorure oxychromique soluble.

33. La dissolution concentrée de chlorure de chrome vert ne dissout presque pas d'hydrate de chrome ; la dissolution étendue le dissout lentement. Au bout de quatre mois j'ai analysé la dissolution : elle contenait un composé qui s'exprime par la formule

$$Cr^2 Cl^3, 3 Cr^2 O^3.$$

Cette dissolution est d'un beau vert : la combinaison qu'elle renferme peut être desséchée en une masse gommeuse sans perdre sa solubilité. Les combinaisons de Moberg possèdent une solubilité moindre.

Sesquichlorures de chrome oxyferriques.

34. L'hydrate gélatineux de sesquioxyde de fer se dissout mal dans une dissolution concentrée de perchlorure de chrome ; facilement au contraire dans des liqueurs assez étendues.

35. J'ai analysé la dissolution à diverses époques. La première analyse donna pour la combinaison dissoute le rapport $Cr^2 Cl^3 3 Fe^2 O^3$; douze jours plus tard elle était devenue $(Cr^2 Cl^3)^2 9 Fe^2 O^3$.

36. Après trois mois de réaction j'ai mis fin à l'expérience. Dans une première analyse on a dosé le chlore après décomposition de la combinaison par l'ammoniaque et ensemble les oxydes de chrome et de fer. J'ai obtenu :

Chlorure d'argent................	0^{gr},904
Oxydes Cr^2O^3 et Fe^2O^3 réunis.........	1,442

Ces nombres, traduits en chlorure chromique et oxyde

ferrique, donnent, en centièmes :

Expérience.				Calcul.
Cr^2Cl^3...	20,82	$(Cr^2Cl^3)^2\,15Fe^2O^3$	Cr^2Cl^3....	21,06
Fe^2O^3...	79,18		Fe^2O^3....	78,94

Dans la seconde analyse on a opéré comme il a été dit à propos du sesquichlorure de fer oxychromique, c'est-à-dire qu'on a séparé l'oxyde de fer de l'oxyde de chrome par le procédé de M. Chancel après avoir dosé le chlore dans la dissolution ammoniacale. Voici les nombres :

Chlorure d'argent.....	$0^{gr},602$	ou	Chlore....	$0^{gr},1488$
Oxyde de chrome......	$0^{gr},109$	ou	Chrome...	$0^{gr},0753$
Peroxyde de fer......	$0^{gr},853$			

Le calcul veut, en rapportant à la composition de la formule :

Chlore...........................	0,1494
Chrome..........................	0,0753
Peroxyde de fer....................	0,842

37. Ce composé, sur la nature duquel il est impossible de se méprendre, l'oxyde ferrique ne pouvant pas déplacer l'oxyde de chrome, ce composé, dis-je, démontre qu'il est possible qu'un oxyde d'un certain métal se combine avec un chlorure d'un autre métal. Mais pour que de pareils composés se produisent, il faut que les deux bases qui virtuellement en font partie, soient presque sur le même degré de l'échelle de l'ordre de tendance des bases pour l'acide donné, comme le sont les sesquioxydes de chrome et de fer.

La combinaison dont il est ici question est rouge foncé; la couleur verte du composé chromique a été masquée par celle du peroxyde de fer. Cette combinaison partage du reste les autres propriétés des oxychlorures multibasiques de peroxyde de fer, comme on le verra dans la 4e Partie.

38. *Sesquichlorure d'aluminium et alumine hydratée.*

— L'alumine se dissout, quoique très-lentement, dans les dissolutions convenablement étendues de son chlorure correspondant. On obtient plus facilement un composé riche en alumine quand on ajoute peu à peu de l'ammoniaque au chlorure neutre, comme on le verra plus bas.

39. *Chlorure d'aluminium et oxyde de chrome hydraté.* — L'hydrate d'oxyde de chrome se dissout très-lentement dans les dissolutions de chlorure d'aluminium. La dissolution est d'un vert tirant sur le violet. Après trois mois de réaction il ne s'était pas encore dissous 1 équivalent d'oxyde pour 1 de chlorure.

40. *Chlorure d'aluminium et hydrate ferrique.* — L'hydrate gélatineux de peroxyde de fer ne se dissout point dans la dissolution concentrée ou étendue de chlorure aluminique.

Sesquibromures de fer oxyferriques.

41. Le perbromure de fer dissout l'hydrate gélatineux de sesquioxyde aussi facilement que le perchlorure. J'ai analysé la dissolution à diverses époques. Au bout de trois mois (en hiver) elle contenait le composé Fe^2Br^3, $14Fe^2O^3$, comme le démontrent les nombres suivants :

	Expérience		Calcul
Fe^2Br^3.......	21,33	Fe^2Br^3......	20,9
Fe^2O^3........	78,67	Fe^2O^3......	79,1

42. Les dissolutions des sesquioxybromures sont d'un rouge aussi foncé et possèdent un pouvoir colorant aussi considérable que les oxychlorures dont ils partagent, comme nous le verrons, toutes les propriétés générales.

---

43. Nous venons de voir des oxydes métalliques se combiner avec des chlorures sans phénomène de déplacement, formant ainsi des combinaisons binaires du second ordre à

quatre éléments, plus ou moins analogues aux combinaisons que peuvent former des cyanures avec des oxydes. Ce rapprochement deviendra plus évident par l'étude des propriétés intrinsèques de ces nouvelles combinaisons. Nous allons voir maintenant certains oxydes métalliques insolubles se dissoudre dans les sesquichlorures avec autant et plus facilité que les oxydes que nous venons d'étudier, mais où nous serons forcé d'interpréter autrement le phénomène.

II. — *De l'action des bases* MO *sur les principaux sesquichlorures.*

1. J'ai surtout étudié cette action sur le sesquichlorure de fer, mais ce que je vais dire s'applique plus ou moins exactement aux autres sesquichlorures.

2. Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'ammoniaque, de la potasse ou de la soude, de l'hydrate gélatineux de magnésie, ou d'oxyde de zinc, ou de bioxyde de cuivre (1), en général sans doute les hydrates des bases de la série magnésienne à la dissolution du sesquichlorure de fer, on remarque : 1° que les hydrates solubles occasionnent d'abord un précipité de sesquioxyde de fer, qui se redissout ensuite peu à peu, en donnant lieu à une liqueur qui devient de plus en plus foncée ; 2° que les hydrates insolubles se dissolvent assez rapidement en donnant lieu aux mêmes phénomènes ; 3° qu'il arrive un moment où l'oxyde ne se redissout plus, mais où, dans tous les cas, le sesquioxyde déplacé est précipité sans retour, bien que la base déplaçante n'ait pas encore été suffisante pour déplacer tout le sesquioxyde.

3. J'ai, pour les diverses bases susmentionnées, déterminé la limite de la redissolution du peroxyde de fer : j'ai trouvé qu'elle est représentée par l'équation générale sui-

---

(1) Dans le tableau placé page 342, je donnerai la composition des hydrates gélatineux dont il est ici question.

vante, relative à ces six bases :

$$6Fe^2Cl^3 + 15MO = Fe^2Cl^3 5Fe^2O^3 + 15MCl.$$

Il est inutile de donner les nombres sur lesquels repose cette équation générale, elle est trop facile à vérifier.

4. Je retrouve dans ces diverses réactions le premier composé que j'ai obtenu directement par l'action du sesquioxyde de fer hydraté sur le sesquichlorure. Il est impossible dans ces circonstances de combiner le sesquichlorure de fer avec une plus grande quantité de peroxyde. Dans les conditions de l'expérience, le composé Fe^2Cl^3, $5Fe^2O^3$ est un composé limite : la combinaison est limitée par le chlorure métallique MCl qui prend naissance. Cela est si vrai, que si dans les dissolutions qui contiennent $15ZnCl + Fe^2Cl^3, 5Fe^2O^3$; $15ClMg + Fe^2Cl^3, 5Fe^2O^3$, etc., on ajoute respectivement une dissolution concentrée de chlorure de zinc, ou de chlorure de magnésium, ou de chlorure de potassium, etc., on forme un précipité, et si l'on filtre, il passe une dissolution qui ne contient plus de fer. En d'autres termes, dès qu'un composé plus riche en peroxyde de fer tend à se former, le chlorure métallique qui prend naissance rend insoluble ou, comme nous le verrons plus loin, décompose la combinaison oxychlorurée qui s'est formée.

5. Les mêmes expériences réussissent très-bien avec les chlorures d'aluminium et de chrome ; on parvient même de cette façon à obtenir des oxychlorures solubles plus riches en oxyde que par la voie directe. L'alumine et l'oxyde de chrome se redissolvent dans ce cas avec une rapidité vraiment surprenante.

6. On lit dans les Traités de Chimie que, pour reconnaître la neutralité du sesquichlorure de fer, il faut mettre à profit cette propriété : que l'ammoniaque, ajoutée en petite quantité à la dissolution, doit y déterminer un précipité persistant. C'est en voulant me servir de ce caractère pour

reconnaître la neutralité d'une préparation médicinale, que j'ai été conduit à entreprendre les expériences qui font l'objet de ce Mémoire.

7. J'ai dit que la présence d'une dissolution d'un chlorure étranger limite les réactions que nous venons d'étudier, et qu'un certain excès rend insoluble ou détruit la combinaison nouvelle. Les expériences qui suivent sont destinées à décider cette alternative.

III. — *Étude de quelques phénomènes de statique chimique relatifs à l'action des acides, des sels neutres et de la chaleur sur les dissolutions des sesquioxychlorures solubles.*

1. L'étude attentive des propriétés des sesquichlorures multisesquioxybasiques m'a conduit à la découverte de quelques réactions nouvelles qui me paraissent intéressantes au point de vue de la statique chimique : elles démontrent une fois de plus combien, dans la formation des combinaisons, il faut tenir compte du milieu au sein duquel elles s'accomplissent.

2. Les dissolutions des sesquichlorures multisesquioxybasiques qui contiennent au moins 5 ou 6 équivalents de sesquioxyde, donnent lieu, étant traitées par les acides et par des dissolutions des sels neutres, à la formation d'un abondant précipité : la combinaison semble devenir insoluble et le devient réellement en certains cas ; mais le plus souvent, comme nous allons essayer de la démontrer, une double décomposition se produit, et c'est la combinaison nouvelle qui devient insoluble dans le nouveau milieu d'abord et aussi quelquefois dans l'eau ensuite. En effet, dans certains cas, par l'addition d'une quantité suffisante d'eau, le précipité qui s'était d'abord formé sous l'influence de l'acide ou du sel, se redissout ; dans ce cas-là, la combinaison est simplement insoluble dans le nouveau milieu ; mais souvent aussi l'eau ne redissout plus complétement le précipité, ou

ne le redissout plus du tout, ou enfin elle redissout une combinaison nouvelle, résultat d'une véritable double décomposition d'un ordre nouveau.

3. De prime abord ces faits ne paraissent pas étranges : on connaît un grand nombre d'exemples de précipitations qui s'accomplissent sous l'influence des acides ou des sels. Le phosphate de soude rend moins soluble dans l'eau le phosphate de soude et de lithine ; en présence du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'ammoniaque, le phosphate et l'arséniate ammoniacomagnésiens sont insolubles ; le chlorure de sodium, l'acétate de soude précipitent la silice de ses dissolutions alcalines ; l'acide nitrique précipite les dissolutions des nitrates de baryte et de plomb ; le sulfate de plomb est plus insoluble dans l'eau quand il est précipité en présence d'un léger excès d'acide sulfurique, etc. J'aurais pu invoquer ces exemples et expliquer ainsi les précipitations que je viens d'indiquer. Mais il était rationnel de rechercher si cette explication était suffisante, et dans le cas contraire, chercher par l'expérience la véritable interprétation du phénomène, et voir en quoi elle est d'accord avec les lois qui ont cours dans la science.

4. Cette étude m'a conduit à constater quelques faits intéressants, comme : 1° le dégagement d'un acide d'une combinaison basique par la seule influence d'un sel neutre : de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique par l'action d'un chlorure, d'un bromure, d'un nitrate, d'un sulfate, neutres et saturés ; 2° la formation d'un nitrate excessivement basique par une double décomposition ; 3° le dégagement de l'acide chlorhydrique libre par la seule action de l'eau sur un composé duodécimbasique ou même plus basique encore.

5. Les faits que je vais étudier se divisent naturellement en quatre classes :

1°. Influence des acides sur les sesquioxychlorures solubles ;

2°. Influence des sels qui agissent en décomposant;

3°. Influence des sels qui agissent sans décomposer;

4°. Influence de la chaleur sur les dissolutions de ces oxychlorures.

6. *Influence des acides.* — Plusieurs acides, le chlorhydrique, le sulfurique, le nitrique, étant ajoutés aux dissolutions des sesquioxychlorures basiques, y occasionnent un précipité.

7. Si l'on verse de l'acide chlorhydrique fumant dans la dissolution du composé Fe^2Cl^3, $12Fe^2O^3$, et même de composés moins basiques, il se fait aussitôt un précipité abondant d'une combinaison basique, laquelle est insoluble dans l'acide concentré. Par l'addition d'une quantité suffisante d'eau, le précipité se redissout aussitôt. Si, sans ajouter d'eau, on abandonne le précipité avec la liqueur acide qui surnage, le précipité entre peu à peu en dissolution.

8. Dans les mêmes circonstances, l'acide nitrique concentré se comporte comme l'acide chlorhydrique. Ici il se produit évidemment un mélange de chlorure et de nitrate.

9. L'acide sulfurique ordinaire, étendu de trois fois son poids d'eau, étant ajouté aux dissolutions des composés qui contiennent plus de 6 équivalents d'oxyde, y détermine la formation d'un précipité aussi abondant que si l'on y ajoutait une base. L'eau surajoutée ne redissout pas le précipité; il ne se redissout pas non plus par un séjour de plusieurs heures avec un excès d'acide. Si l'on filtre, la dissolution passe presque incolore; elle contient beaucoup plus d'acide chlorhydrique qu'il n'en faut pour former un chlorure neutre avec l'oxyde de fer qu'elle renferme. Le précipité qui reste sur le filtre contient, après les lavages, plus de peroxyde qu'il n'en faut pour former un sel neutre avec l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique qu'il retient. Dans cette action, il se forme donc un mélange qui contient beaucoup de sulfate très-basique et plus ou moins d'oxychlorure, insoluble dans l'eau et dans l'acide étendu.

10. *Influence des dissolutions salines.* — Les dissolutions salines qui précipitent les sesquioxychlorures ou sesquioxybromures qui contiennent plus de 5 équivalents d'oxyde, comme Fe^2Cl^3, $6Fe^2O^3$ à Fe^2Cl^3, $12Fe^2O^3$, etc ; Fe^2Br^3, $10Fe^2O^3$, etc., $(Cr^2Cl^3)^2$, $15Fe^2O^3$, sont les suivantes :

Sulfates de potasse, de soude, de magnésie;

Nitrates de potasse, de soude, de zinc;

Chlorures de potassium, de sodium, d'ammonium, de barium?, de calcium, de magnésium, de zinc;

Le sulfocyanure de potassium.

11. La précipitation est si complète, que la liqueur filtrée, non-seulement est tout à fait incolore, mais ne contient aucune trace de fer, décelable par les réactifs les plus sensibles des sels de peroxyde de fer, le sulfhydrate d'ammoniaque, ou la noix de galle, par exemple.

12. Il semble tout d'abord que la combinaison se soit précipitée tout entière et inaltérée; que toutes ces dissolutions salines ont agi de la même façon, précipitant, dans chaque cas, le même composé. Il n'en est rien, et dans ces actions on peut distinguer plusieurs manières d'être tout à fait distinctes : dans les unes, la précipitation a lieu par suite de la formation d'un composé nouveau; dans les autres, le composé est précipité parce qu'il est insoluble dans le nouveau milieu, sauf à subir plus tard une décomposition de sa part.

a. En premier lieu, il est très-facile de s'apercevoir que le produit qui est précipité n'est pas le composé intact. Si en effet on opère la précipitation à l'aide d'une dissolution de sulfate ou de nitrate de potasse, etc., exempte de chlorure, on constate que la liqueur limpide et incolore qui traverse le filtre, ne contient aucune trace de fer, mais au

contraire beaucoup de chlore précipitable par le nitrate d'argent.

b. En second lieu, le résidu qui reste sur le filtre dans l'opération (*a*), étant suffisamment lavé avec les mêmes dissolutions salines de plus en plus étendues, puis traité par l'ammoniaque bouillante, ne cède à celle-ci que des traces de chlore.

c. En troisième lieu, si on opère la précipitation avec les mêmes sels neutres et saturés, voire même avec le sulfocyanure de potassium, on constate facilement que la liqueur filtrée est acide. Un acide devient libre.

d. En quatrième lieu, si l'on ajoute du chlorure de potassium, ou de sodium à l'une des dissolutions basiques, on constate de même que la dissolution filtrée, quoique exempte de fer, rougit cependant le papier de tournesol. Il faut donc admettre que, sous l'influence d'un chlorure neutre et saturé, le chlorure de fer d'une combinaison très-basique décompose l'eau pour dégager de l'acide chlorhydrique qui, dans les conditions de l'expérience, ne dissout pas le précipité. Ces faits m'ont paru assez intéressants pour mériter une étude plus approfondie.

13. *Action des chlorures de potassium, de sodium, de barium sur les oxychlorures*, $Fe^2Cl^3, 10Fe^2O^3$ et $Fe^2Cl^3, 12Fe^2O^3$. — Lorsqu'on traite une dissolution de ces oxychlorures par les dissolutions des chlorures alcalins bien neutres (nous dirons en particulier quelques mots de l'action du chlorure de barium), que l'on abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures et qu'ensuite le précipité jeté sur un filtre y soit lavé avec les mêmes dissolutions de plus en plus étendues jusqu'à ce que le liquide filtré ne rougisse plus le papier de tournesol (à la fin il faut que ce papier séjourne quelque temps dans la liqueur pour qu'il rougisse) et qu'enfin on lave à l'eau jusqu'à ce que le nitrate d'argent n'accuse plus de chlore dans l'eau de la-

vage, on trouve que le précipité, bouilli avec l'ammoniaque, ne cède à celle-ci que des quantités insignifiantes de chlore. A la limite on a donc l'équation

$$Cl^3Fe^2, nFe^2O^3 + mClNa + 3HO$$
$$= (n+1)Fe^2O^3 + mClNa + 3ClH.$$

Si l'on traite de la même façon des composés moins riches en oxyde et si l'on commence les lavages à l'eau avant la fin de l'action du chlorure alcalin, il arrive un moment où un chlorure plus basique entre en dissolution avec la couleur rouge caractéristique de ces composés.

14. Le chlorure de barium précipite moins complétement les dissolutions des oxychlorures inférieurs à Fe^2Cl^3, $10Fe^2O^3$. Lorsqu'on verse une dissolution concentrée de l'oxychlorure Fe^2Cl^3, $12Fe^2O^3$, dans la dissolution également concentrée du chlorure de barium, il se fait un précipité, et si l'on filtre aussitôt, on trouve que la liqueur qui passe n'est pas acide et ne contient point de fer. La combinaison est tout simplement insoluble dans le chlorure de barium. Mais si on laisse séjourner ensemble les deux composés, il arrive un moment où le précipité change d'aspect, il se désagrége, la liqueur devient acide, et si on lave ensuite à l'eau, celle-ci ne dissout plus rien.

15. Les mêmes effets se produisent si l'on traite les oxychlorures basiques par le bromure de potassium ou les oxybromures basiques par le chlorure ou par le bromure du même métal.

16. En définitive, sous l'influence des chlorures et des bromures alcalins, l'eau est décomposée par le chlorure de fer des sesquioxychlorures basiques ; de là résulte du peroxyde de fer hydraté et de l'acide chlorhydrique ou bromhydrique, de sorte que les choses se sont passées comme si ces acides avaient été déplacés par un composé neutre de la nature des bases.

17. Voici comment, en appliquant les règles des doubles

compositions, on peut expliquer ces actions : dans les conditions de l'expérience, le peroxyde de fer hydraté étant le composé le moins soluble, pour qu'il puisse naître, il faut que l'eau soit décomposée, formant par son hydrogène un hydracide, pendant que son oxygène et une autre partie de l'eau produisent l'hydrate insoluble. Je me suis assuré directement que l'hydrate gélatineux qui provient de ces actions retient au moins autant d'eau que celui que l'on précipite par l'ammoniaque du perchlorure neutre.

18. *Action des sulfates neutres.* — Cette action est une véritable double décomposition dans laquelle, si l'on emploie le sulfate de potasse, il se forme du chlorure de potassium, de l'acide chlorhydrique et un sulfate très-basique de peroxyde de fer, insoluble dans le sulfate précipitant d'abord et dans l'eau.

19. Dans une première expérience je me suis proposé de déterminer la quantité de chlore que peut enlever l'action du sulfate de potasse au composé $Fe^2Cl^3, 12Fe^2O^3$. Les lavages au sulfate ayant été poussés suffisamment loin, j'ai dosé le chlore dans la liqueur filtrée. J'ai obtenu :

Chlorure d'argent........ $0^{gr},164$

Le précipité a été traité par l'ammoniaque bouillante; l'oxyde ferrique a été pesé :

Sesquioxyde de fer...... $0^{gr},400$..

La formule

$$Fe^2Cl^3, 12Fe^2O^3$$

exige $0^{gr},397$ d'oxyde de fer pour $0^{gr},164$ de chlorure d'argent. L'action du sulfate de potasse a donc enlevé tout le chlore.

20. Dans une seconde expérience faite sur le composé $Fe^2Cl^3, 10Fe^2O^3$, les lavages avec le sulfate de potasse ont également été poussés jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne

précipitât plus par le nitrate d'argent. Cela fait, on a lavé à l'eau jusqu'à ce que l'eau de lavage ne précipitât plus par le nitrate de baryte. Le chlore que contenaient toutes les liqueurs réunies a été précipité par le sel d'argent et le chlorure pesé.

Le précipité a été mis à bouillir avec l'ammoniaque, etc. Dans la liqueur ammoniacale acidulée par l'acide nitrique on a précipité successivement l'acide sulfurique par le nitrate de baryte, et le chlore qui pouvait y exister, par le nitrate d'argent. Voici les résultats numériques de cette analyse :

	gr
Chlorure d'argent dans les liquides du lavage	1,025
Chlorure d'argent correspondant au chlore resté dans le précipité	0,041
Sulfate de baryte correspondant à (SO^3) qui est uni à (Fe^2O^3)	0,413
Peroxyde de fer	2,160

Calcul de l'analyse. — 1°. La somme du chlorure d'argent est $1^{gr},066$; à cette quantité devrait correspondre $2^{gr},38$ de peroxyde de fer d'après la formule

$$Fe^2Cl^3 \, 10\, Fe^2O^3 :$$

le chlore est un peu trop fort. 2°. A $0^{gr},041$ de chlorure d'argent correspondant au chlore resté dans le précipité correspondent, d'après la même formule, $0^{gr},081$ de peroxyde de fer que j'y suppose à l'état de $Fe^2Cl^3, 10\,Fe^2O^3$. Si nous retranchons ces $0^{gr},081$ de sesquioxyde de la quantité totale $2^{gr},16$, il reste $2^{gr},079$, que je suppose combinés avec $0^{gr},142$ d'acide sulfurique correspondant à $0^{gr},413$ de sulfate de baryte. Les nombres $0^{gr},142$ et $2^{gr},079$ sont entre eux dans le rapport voulu par la formule

$$(SO^3)^3\, Fe^2O^3, 21\, Fe^2O^3$$

qui demande $2^{gr},083$ d'oxyde ferrique pour $0^{gr},142$ d'acide

sulfurique. 3°. Si enfin nous remarquons que les liqueurs des lavages sont acides, on peut admettre que la réaction a lieu d'après l'équation :

$$2Fe^2Cl^3, 10Fe^2O^3 + 3HO + 3SO^3KO$$
$$= (SO^3)^3Fe^2O^3, 21Fe^2O^3 + 3ClH + 3ClK.$$

dans laquelle l'oxyde de fer et le chlorure d'argent sont entre eux comme 2,083 à 1,019; or l'expérience a donné le rapport 2,079 : 1,025.

21. Il est probable que pour chaque oxychlorure d'une basicité donnée, on obtiendrait ainsi un sulfate d'une basicité correspondante; il est certain, par exemple, que l'oxychlorure qui contient 6 équivalents de peroxyde est aussi complétement précipité par les sulfates que ceux que je viens de signaler. Je ne prétends pas qu'il existe autant de sulfates basiques que l'on pourrait avoir de chlorures oxybasiques en dissolution; j'ai seulement voulu montrer que les nombres donnés par l'analyse peuvent se traduire par une équation où ils sont représentés.

22. L'oxyde ferrique qui reste combiné avec l'acide sulfurique, reparaît à l'état gélatineux lorsqu'on décompose les sulfates basiques par l'ammoniaque.

23. *Action du nitrate de potasse.* — Cette action se traduit par une double décomposition d'où résultent de l'acide chlorhydrique, du chlorure de potassium et un nitrate de fer très-basique soluble.

24. En premier lieu j'ai constaté que les lavages au nitrate enlèvent presque tout le chlore à l'oxychlorure. En second lieu je me suis assuré de la manière suivante que le précipité est un nitrate basique. Les lavages au nitrate étant terminés, j'ai commencé les lavages à l'eau : il arriva un moment où le précipité commença à se dissoudre et il finit par se dissoudre intégralement. Cette dissolution a été mise à bouillir; par là elle perd une partie de son acide et donne lieu à un nouveau précipité qui a été lavé pour lui

enlever le nitrate de potasse adhérent. Le résidu fut mis à bouillir avec un excès d'eau de baryte ; la liqueur filtrée fut évaporée à siccité ; le produit desséché fut repris par l'eau et la nouvelle dissolution évaporée à son tour : c'était du nitrate de baryte. La dissolution et le précipité qu'elle produit par l'action de la chaleur étaient donc des nitrates basiques. Je me suis proposé de trouver l'équation de cette réaction.

25. Une dissolution qui contenait le composé Fe^2Cl^3, $12Fe^2O^3$, fut traitée par la dissolution de nitrate de potasse; le précipité fut lavé avec la dissolution de plus en plus étendue jusqu'à ce que le nitrate d'argent n'accusât plus que des traces de chlore dans les liqueurs filtrées. Les lavages ont exigé, pour les quantités en expérience, quatre à cinq litres de dissolution. Toutes les liqueurs réunies (elles rougissaient fortement le papier de tournesol) ont été précipitées par le nitrate d'argent pour doser le chlore. Les lavages du précipité ont été continués à l'eau pure : le précipité se dissolvit tout entier ; la dissolution était rouge foncé à peine opaline : elle a été partagée en deux parties égales : A, l'une des moitiés a été consacrée au dosage de l'acide nitrique, du chlore qui pouvait encore y rester et de l'oxyde ferrique ; B, l'autre moitié a été consacrée à l'analyse du nitrate basique insoluble dont il a été parlé plus haut.

A. Cette portion de la dissolution a été mise à bouillir avec un excès d'eau de baryte. La filtration a fourni une liqueur et un résidu insoluble qui a été lavé à l'eau bouillante. Les liqueurs filtrées ont été réunies, soumises à l'action d'un courant d'acide carbonique et le tout évaporé à siccité à une douce chaleur. Le résidu, repris par l'eau, a fourni une dissolution dans laquelle on a successivement précipité la baryte par l'acide sulfurique et le chlore par le nitrate d'argent. — Le résidu insoluble (oxyde ferrique) a été redissous dans l'acide chlorhydrique, la baryte carbonatée que le peroxyde de fer pouvait avoir retenu a été enlevée

par l'acide sulfurique, et c'est alors seulement que le peroxyde de fer a été précipité par l'ammoniaque avec les précautions d'usage.

Voici les résultats numériques des divers dosages qui ont été effectués. Je doublerai les nombres obtenus avec la moitié A de la dissolution, afin de rapporter l'analyse à la somme totale du chlore.

	gr
Chlorure d'argent dans la totalité des eaux de lavage	1,745
Chlorure d'argent dans la dissolution du nitrate basique	0,084
Sulfate de baryte correspondant au nitrate de baryte et au chlorure de barium dans le produit du traitement du nitrate basique par l'eau de baryte	0,816
Peroxyde de fer	4,316

Ces dosages font voir d'abord que les lavages par le nitrate de potasse ont enlevé plus des $\frac{19}{20}$ du chlore de l'oxychlorure. Si, dans le traitement, au lieu de n'employer que 5 litres de dissolution on en avait employé 10, tout le chlore aurait été enlevé.

Calcul de l'analyse. — Le poids total $0^{gr},816$ du sulfate de baryte doit être diminué d'une quantité proportionnelle à $0^{gr},084$ de chlorure d'argent, savoir de $0^{gr},068$; il reste alors :

Sulfate de baryte correspondant au nitrate.................... $0,816 - 0,068 = 0^{gr},748$;

soit

Acide nitrique uni à l'oxyde de fer dans le nitrate basique........ $= 0^{gr},347$.

Le poids total de l'oxyde ferrique doit être diminué d'une

quantité proportionnelle à 0gr,084 de chlorure d'argent, correspondant au composé Fe^2Cl^3, $12Fe^2O^3$ que je suppose resté mêlé au nitrate basique, savoir de 0gr,203; il reste alors :

Peroxyde de fer uni à l'acide nitrique. 4gr,316 — 0,203 = 4gr113

Les nombres 0,347 d'acide nitrique et 4,113 de peroxyde de fer sont entre eux dans le rapport voulu par la formule

$$NO^5, 8Fe^2O^3.$$

Si l'on admet l'exactitude de ces résultats numériques, on trouve que la double décomposition qui s'accomplit a lieu d'après l'équation suivante :

$$8Fe^2Cl^3, 12Fe^2O^3 + 13NO^5KO + 11HO$$
$$= 13NO^5 8Fe^2O^3 + 13ClK + 11ClH.$$

Si mieux on n'aime la suivante qui est plus simple, mais satisfait moins bien à l'expérience :

$$2Fe^2Cl^3, 12Fe^2O^3 + 3NO^5KO + 3HO = (NO^5)^3Fe^2O^3, 25Fe^2O^3 + 3ClK + 3HCl.$$

B. La seconde moitié du nitrate basique soluble a été mise à concentrer à l'aide d'une douce ébullition. Peu à peu la liqueur se troubla, et lorsqu'elle fut réduite à un petit volume, il fut possible de filtrer. La liqueur filtrée était très-acide, peu colorée, ne contenait que des traces de fer. Le précipité est comme une gelée, ce qui en rend les lavages très-longs. Une partie du précipité a été détachée du filtre et mise à bouillir avec l'eau de baryte; la filtration et les lavages étant opérés, on a dosé l'acide nitrique et le peroxyde de fer en observant les précautions qui ont été indiquées plus haut. J'ai obtenu :

Sulfate de baryte 0gr,203 ou acide nitrique...	0,094
Peroxyde de fer........................	1,645

La formule

$$NO^5\,12Fe^2O^3 = \frac{1}{3}(NO^5)^3Fe^2O^3,\ 35Fe^2O^3$$

exige pour 0,094 d'acide nitrique, 1,66 de peroxyde de fer.

26. De même que dans l'action du sulfate de potasse ce n'est pas un chlorure basique qui devient insoluble, mais un sulfate basique; dans celle du nitrate de potasse, c'est un nitrate basique qui se précipite, à cause de son insolubilité, dans la dissolution saline. On pourrait de cette façon produire un grand nombre de nitrates basiques. Il est certes fort curieux de voir un nitrate basique soluble de la forme

$$(NO^5)^3Fe^2O^3,\ 23Fe^2O^3.$$

Il ne paraît pas exister de combinaison soluble plus basique que celle-là; aussi lorsqu'on précipite par le nitrate de potasse des dissolutions de peroxychlorure qui contiennent près de 20 équivalents de peroxyde, les nitrates basiques ne se redissolvent plus dans l'eau. Le nitrate de baryte précipite les composés riches en peroxyde, tandis qu'il ne précipite pas les autres.

27. Il faut noter aussi que les nitrates basiques qui peuvent être ainsi formés avec les oxychlorures, les solubles comme les insolubles, contiennent le peroxyde de fer sous une forme telle, que les bases l'en séparent à l'état d'hydrate gélatineux.

28. *Action du sulfocyanure de potassium.* — Si l'on verse peu à peu une petite quantité de sulfocyanure de potassium dans la dissolution des oxychlorures qui contiennent moins de $10Fe^2O^3$, il se fait, comme avec les autres sels ferriques, une coloration rouge de sang sans qu'il paraisse se former de précipité. Si dans les mêmes dissolutions on ajoute une plus grande quantité de sulfocyanure de potassium, la précipitation commence et tout le per-

oxyde de fer se sépare. Dans la dissolution des combinaisons plus basiques, une très-petite quantité de sulfocyanure peut opérer une précipitation totale. La liqueur incolore qui traverse le filtre est acide. Quelle est la nature du précipité? Ce ne peut être la combinaison initiale, puisqu'un acide devient libre. J'ai supposé que la combinaison qui se produit est un sulfocyanure ferrique oxybasique.

29. En effet, si l'on vient à laver le précipité avec de l'eau distillée, il arrive un moment où la liqueur passe légèrement colorée en rouge. Les lavages ont été continués jusqu'à ce que la liqueur filtrée ne se colorât plus que faiblement par l'addition d'un sel neutre de sesquioxyde de fer; le précipité ayant alors été mis en contact avec du sulfate de potasse, la dissolution qui passait tout à l'heure légèrement colorée, filtrait maintenant incolore; mais tandis que, avant cette action, la liqueur filtrée se colorait à peine par l'addition d'un sel ferrique neutre, elle se colore maintenant en rouge vif, comme le ferait une dissolution de sulfocyanure de potassium pur.

30. Cette réaction a un double intérêt : dans le premier cas, le précipité est un sulfocyanure ferrique oxybasique, insoluble dans l'excès du sulfocyanure alcalin; dans le second, par l'action du sulfate de potasse, il se forme du sulfocyanure de potassium et du sulfate basique de peroxyde de fer, c'est-à-dire qu'il se fait une nouvelle double décomposition entre le sulfocyanure basique de peroxyde de fer et le sulfate de potasse. Enfin, si nous notons que la liqueur qui filtre est acide, nous pourrons admettre que la première action peut être représentée par l'équation générale :

$$m\,\mathrm{Fe^2Cl^3}\,n\,\mathrm{Fe^2O^3} + 3\,m'\,\mathrm{CyS, KS} + 3\,\mathrm{HO}$$
$$= 3\,m'\,\mathrm{ClK} + 3\,\mathrm{ClH} + [m''(\mathrm{CyS})^3\,\mathrm{Fe^2S^3}, n'\,\mathrm{Fe^2O^3}];$$

la seconde par la suivante :

$$(CyS)^3Fe^2S^3, n'Fe^2O^3 + 3SO^3KO$$
$$= 3CyS, KS + (SO^3)^3Fe^2O^3, n'Fe^2O^3.$$

J'admets donc qu'il est démontré que, ici encore, c'est un certain sulfocyanure oxybasique qui est insoluble dans le sulfocyanure alcalin et non pas le sesquioxychlorure proposé.

31. Les sesquibromures oxybasiques, les sesquichlorures hétéroxybasiques sont également précipités par les dissolutions que je viens d'étudier. Les phénomènes sont sans doute du même ordre, car dans tous les cas où pour 1 équivalent de chlorure il y a au moins 6 équivalents de peroxyde, la précipitation du fer est totale, et cependant les liqueurs filtrées sont acides, ce qui témoigne invinciblement en faveur de la décomposition de l'eau. Seulement il peut arriver que tel sel qui précipite l'un des composés ne précipite pas l'autre. Ainsi le sesquioxychlorure de chrome n'est pas précipité par le nitrate et le chlorure de potassium, il l'est à peine par le sulfate, mais il l'est complétement par le sulfocyanure.

32. Il résulte de ces expériences diverses qu'il peut exister une variété étonnante de combinaisons basiques de sesquioxydes, simples et complexes, tant avec l'acide chlorhydrique, les oxacides, qu'avec d'autres acides à éléments négatifs différents, tel que le sulfocyanhydrique par exemple.

33. *Influence des sels qui agissent sans décomposer.* — J'ai déjà dit que le chlorure de barium, dans le premier temps de son action, se bornait à précipiter, sans le décomposer, le sesquichlorure duodécimoxybasique de fer. Berzelius (1), décrivant un sesquioxychlorure basique de fer

---

(1) *Loco citato.*

formé par l'oxydation spontanée du protochlorure, reconnaît que le composé n'est insoluble que dans l'excès de protochlorure, et que si l'on vient à le laver, il se dissout. Il peut donc exister des sels qui n'agissent pas comme décomposants sur les sesquioxychlorures solubles. On peut généraliser l'observation de Berzelius.

34. Ainsi le chlorure ferreux, le chlorure ferrique, le chromique, l'aluminique, le mercurique donnent lieu à des précipités si les liqueurs sont concentrées, mais l'addition d'une quantité suffisante d'eau détermine instantanément la redissolution. Dans ces divers cas, on peut admettre que la combinaison basique se sépare intacte en vertu de l'influence du milieu, comme nous l'avons vu pour le nitrate basique de peroxyde de fer.

35. Il peut arriver qu'un sel d'une espèce donnée précipite, pendant qu'un sel de la même base à acide différent n'occasionne aucun précipité. Le chlorure de barium agit comme nous l'avons vu; le nitrate de baryte est absolument sans effet, quelle que soit la concentration des liqueurs dans le cas où le composé contient moins de 18 à 20 équivalents d'oxyde.

36. Il peut même arriver que deux sels de la même base n'agissent ni l'un ni l'autre, pendant que le mélange des deux est actif. Par exemple, le nitrate de plomb ni l'acétate neutre ne précipitent la dissolution du sesquichlorure duodécimbasique de fer, ni à plus forte raison les composés moins basiques, pendant que le mélange des deux sels détermine une précipitation assez complète pour que la liqueur filtrée soit incolore. Cependant l'action combinée des deux sels agit en décomposant, car la liqueur incolore qui a filtré précipite abondamment par le nitrate d'argent.

37. *Influence de la chaleur.* — Nous avons vu que si l'on fait bouillir la dissolution très-étendue du perchlorure de fer neutre, elle se décompose en produisant un oxychlo-

rure basique insoluble. Cette action se comprend et n'a de remarquable que l'insolubilité de l'oxychlorure formé sous une influence acide. Mais ce qui est digne de remarque quand on le compare à ce fait, c'est que si l'on étend pareillement d'une grande quantité d'eau le composé $Fe^2, Cl^3, 10Fe^2O^3$, par exemple, et qu'on fait bouillir la liqueur plusieurs heures durant, il ne se forme aucun précipité : la dissolution reste aussi limpide et aussi colorée qu'avant l'ébullition.

Ces deux faits n'ont d'explication que dans l'hypothèse qu'il se forme dans le premier cas, sous l'influence de l'acide devenu libre, une modification insoluble du sesquioxyde de fer, tandis que la modification qui existe dans les oxychlorures solubles persiste dans cet état.

38. Dans la dissolution de l'oxychlorure que l'ébullition ne troublait point, j'ai ajouté 5 grammes de chlorure de sodium par litre. Aussitôt, malgré la dilution de la liqueur et quoique l'on interrompît l'ébullition, il se forma un volumineux précipité; en filtrant, j'ai obtenu une liqueur incolore rougissant fortement le papier de tournesol. Cependant, quoique la liqueur fût devenue acide comme dans la décomposition du perchlorure neutre, les deux précipités diffèrent totalement : le premier est d'un jaune terreux, très-pulvérulent; le second est rouge-brun, très-volumineux, tellement que l'eau qui le tient en suspension paraît transparente. Dans cet état, ce dernier précipité se redissout peu à peu, ou du moins semble se redissoudre, car la liqueur acquiert de nouveau sa coloration initiale.

39. Toutes les dissolutions des sesquioxychlorures ne peuvent pas être évaporées sans perdre leur solubilité. Mais pourquoi les composés qui cessent d'être solubles ont-ils perdu cette propriété?

1°. Les composés qui contiennent de 5 à 8 équivalents de sesquioxyde de fer, étant desséchés à l'étuve, vers 40 degrés, se redissolvent dans l'eau, la dissolution est seulement

un peu opaline, vue par réflexion. Ces dissolutions possèdent d'ailleurs les mêmes propriétés que nous étudierons plus loin sur les dissolutions primitives. Les combinaisons qui contiennent au plus 6 équivalents d'oxyde ferrique attirent l'humidité.

2°. La dissolution qui contient 10 équivalents de peroxyde pour 1 de chlorure étant évaporée dans les mêmes circonstances, donne un résidu dont la dissolution, limpide par transmission en petites masses, est trouble par réflexion; cette dissolution est moins colorée que la dissolution initiale, mais possède toutes ses autres propriétés générales. Toutefois le sesquibromure décaoxyferrique peut être desséché sans inconvénient; il attire légèrement l'humidité et se redissout facilement.

3°. Les composés $(Cr^2Cl^3)^2\,15\,Fe^2O^3$; $Fe^2Cl^3, 4\,Cr^2O^3$, ainsi que les composés supérieurs à $Fe^2Cl^3, 10\,Fe^2O^3$, n'attirent pas l'humidité et ne se redissolvent pas dans l'eau.

4°. Voici ce que l'on observe dans ce dernier cas. Lorsque le composé sec est rapidement broyé avec de l'eau, si l'on filtre vite, en laissant le moins possible l'eau séjourner sur le composé, la dissolution qui passe est incolore, ne contient pas de fer ou de chrome, est cependant très-acide et donne un abondant précipité de chlorure d'argent. Le phénomène est surtout très-remarquable avec le composé

$$Fe^2Cl^3, 12Fe^2O^3,$$

ainsi qu'avec ceux qui contiennent une plus grande quantité de sesquioxyde. Comment expliquer cette dernière réaction? Les combinaisons desséchées retiennent de l'eau qu'il est facile de mettre en évidence en chauffant dans un tube; si l'on continue de chauffer, il se sublime du perchlorure de fer anhydre et il ne reste pour résidu que du peroxyde de fer presque pur, noir en masse, rouge en poudre. Certes, cette décomposition mutuelle, à froid, de l'eau

et du perchlorure de fer d'un composé très-basique, est très-curieuse. Mais les faits qui me restent à exposer ne le sont pas moins.

IV. — *Des propriétés intrinsèques des sesquioxychlorures multisesquioxybasiques unimétalliques et hétérométalliques.*

1. Ce en quoi les combinaisons qui font l'objet de ce Mémoire sont peut-être le plus dignes d'intérêt, c'est la sorte de passivité qu'y ont acquis les éléments constituants, passivité telle, qu'on ne peut la comparer qu'à celle des éléments correspondants dans les sesquicyanures doubles. J'aurais pu, à propos de chaque composé, exposer ses propriétés; j'ai préféré faire cette étude d'une manière générale, comme je l'ai déjà fait pour la IIIe Partie : cela m'a permis de mieux classer les faits nombreux que j'ai observés.

2, Pour ce qui est des oxychlorures insolubles, je rappellerai : 1° qu'ils sont jaunes, pulvérulents et à peine sapides; 2° qu'ils retiennent le chlore avec une grande énergie, l'ammoniaque ne pouvant pas les en dépouiller complétement et pas même la potasse en solution concentrée; 3° que le produit final de l'action des alcalis n'affecte jamais l'état gélatineux, ni la couleur brune de l'hydrate gélatineux ordinaire de peroxyde de fer; 4° que l'eau que l'on fait séjourner sur eux y devient acide, ce qui témoigne d'une décomposition d'où résulte un composé de plus en plus basique, dont la limite est le peroxyde de fer.

3. Ce que je vais exposer maintenant s'applique exclusivement aux sesquioxychlorures solubles.

1°. Toutes ces dissolutions, même les plus basiques, sont à réaction acide, rougissent vivement le papier de tournesol et décomposent les carbonates alcalins avec effervescence. Leur saveur est un peu acide et astringente, mais non atramentaire, d'autant moins que le composé est plus basique. Il y a donc une certaine relation entre l'état de satu-

ration des sels et la tendance marquée de la base à faire fonction d'acide. Les sesquioxydes sont plus près des acides que des bases et on pourrait concevoir une dissolution de sesquioxyde de fer ou de chrome rougissant le papier de tournesol.

2°. Les dissolutions qui contiennent même jusqu'à 12 équivalents de sesquioxyde peuvent être mêlées avec de grandes quantités d'alcool sans se troubler, même quand ensuite on y ajoute de l'éther. Celles qui contiennent près de 20 équivalents de sesquioxyde de fer, ne troublent pas encore par l'alcool; mais si on ajoute ensuite un peu d'éther, il se fait un précipité volumineux qui n'est plus complétement soluble dans l'eau.

3°. Nous avons déjà fait connaître que l'ébullition ne décomposait pas ces dissolutions, même celles qui contiennent près de 20 équivalents de peroxyde.

4°. Nous avons déjà vu que le sulfocyanure de potassium précipitait complétement les dissolutions des sesquioxychlorures. Si l'on prend l'une quelconque de ces dissolutions, même celles qui contiennent le moins possible d'oxyde, comme $Fe^2 Cl^3$, $4 Cr^2 O^3$, qu'on les étende suffisamment d'eau pour affaiblir l'intensité de la coloration, afin de pouvoir facilement saisir des changements de couleur et qu'on y verse une dissolution de sulfocyanure, on n'observe ni coloration, ni précipité. Ce qui montre bien que cette inactivité de la combinaison ferrique tient au mode de combinaison, c'est que si, dans la liqueur où rien ne s'est manifesté par l'addition du sulfocyanure, on vient à ajouter une goutte d'une solution étendue de perchlorure de fer, la coloration rouge apparaît aussitôt; ce qui le démontre encore, c'est que si dans la liqueur on ajoute une goutte d'acide chlorhydrique, avant ou après l'addition du sulfocyanate, la couleur rouge apparaît immédiatement.

5°. Si dans les dissolutions pas trop étendues des composés, $Fe^2 Cl^3, 6 Fe^2 O^3$, $Br^2 Fe^2, 10 Fe^2 O^3$, on ajoute du

cyanure jaune, la liqueur verdit et laisse précipiter un composé verdâtre. Dans les dissolutions aussi pas trop étendues des composés, Fe^2Cl^3, $10Fe^2O^3$, etc.;

$$Fe^2Cl^3, 4Cr^2O^3; (Cr^2Cl^3)^2 15Fe^2O^3;$$

il y a seulement coloration brune. Mais si l'on étend ces dissolutions de beaucoup d'eau, on ne peut plus apercevoir aucune coloration. Si l'on ajoute alors de l'acide chlorhydrique au mélange, il se fait quelquefois aussitôt, quelquefois seulement par l'action de la chaleur, du bleu de Prusse. Si l'addition préalable de l'acide chlorhydrique ne détermine pas l'action du cyanure jaune, il faut aussi chauffer.

6°. Si dans la dissolution de tous les composés ferriques que nous avons étudiés, on ajoute de l'acide tannique, il y a coloration brune sans précipité sensible, même dans les liqueurs concentrées; si elles sont très-étendues, il n'y a pas de coloration appréciable.

7°. Enfin, dans les liqueurs les plus riches en oxyde de fer, j'ai quelquefois pu ajouter de l'hydrosulfate d'ammoniaque sans produire de précipité de sulfure.

4. Il faudra, dans les traités d'analyse, faire dorénavant une restriction quand on décrira les caractères des dissolutions ferriques, puisque dans ces cas spéciaux ces réactifs si sensibles sont sans effet : il faudra recommander l'addition préalable de quelques gouttes d'acide chlorhydrique et de chauffer au besoin.

5. On peut donc obtenir des dissolutions ferriques où les caractères de la base sont masqués. Nous allons voir qu'il peut en être de même de l'acide.

6. Dans certains composés organiques chlorés, où le chlore est combiné par substitution, ce métalloïde est insensible aux sels d'argent. Jusqu'ici on n'a trouvé que des matières organiques qui possédassent cette propriété de masquer le chlore; et ici je ne veux parler que de celles de ces combinaisons où le chlore est substitué à l'oxygène,

c'est-à-dire où il joue le même rôle que dans les chlorures métalliques. Eh bien, voici des combinaisons minérales où le chlore est évidemment électro-négatif, qui ne sont pas précipitées par le nitrate d'argent.

7. J'ai déjà dit que le nitrate de plomb ne précipite point la dissolution, même concentrée, des sesquioxychlorures. Il ne se fait pas non plus de chlorure de plomb; mais ce chlorure n'étant pas très-insoluble, il n'était pas étonnant que ce composé ne se précipitât point.

8. Mais voici que le nitrate d'argent lui-même est insensible. Que l'on prenne une dissolution très-étendue des composés, $Fe^2Cl^3, 6Fe^2O^3$ à $Fe^2Cl^3, 12Fe^2O^3$, ou $(Cr^2Cl^3)^2\,15Fe^2O^3$, que l'on y ajoute goutte à goutte du nitrate d'argent et l'on ne verra pas apparaître de précipité. Mais on pourrait penser que cela tient à la dilution de la liqueur; pour montrer qu'il n'en est rien, il suffit de faire bouillir la même dissolution avec l'acide nitrique, avant ou après avoir ajouté le réactif, pour voir apparaître aussitôt le précipité cailleboté. Mais il y a plus : si l'on ajoute le nitrate d'argent en dissolution concentrée à la dissolution également concentrée des mêmes composés, il se produit un précipité rouge, comme avec d'autres nitrates; mais si l'on étend d'eau, tout se redissout et la liqueur redevient limpide (1).

9. Si l'on chauffe le mélange de nitrate d'argent et des oxychlorures susdits, tout se précipite, le chlorure d'argent et le peroxyde.

10. Dans la dissolution des composés

$$Fe^2Cl^3,\ 4Cr^2O^3;\quad Cr^2Cl^3,\ 3Cr^2O^3,$$

(1) Si le sesquioxychlorure contient près de 20 équivalents de sesquioxyde, le sel d'argent occasionne un léger trouble dans la dissolution étendue; le précipité formé dans la dissolution concentrée ne se redissout plus. Mais ici la précipitation n'est pas due à la formation du chlorure d'argent : le précipité est formé essentiellement de nitrate basique insoluble (*voir* chap. III, § 25) lequel entraîne la formation consécutive du chlorure d'argent.

le nitrate d'argent occasionne toujours un précipité de chlorure, que les liqueurs soient concentrées ou étendues.

11. Dans les oxybromures qui contiennent moins de $10 Fe^2O^3$, le nitrate d'argent précipite du bromure, même dans des liqueurs étendues. Dans ceux qui en contiennent 10 équivalents ou plus, le nitrate d'argent ne précipite du bromure d'argent que dans les liqueurs concentrées ; il n'y a pas de précipité quand elles sont étendues. On retrouve ici la différence que l'on a signalée entre les chlorures et les bromures ou iodures organiques.

12. Si l'on verse du nitrate de protoxyde de mercure (tel qu'il existe, mêlé au nitrate de bioxyde, dans le réactif de Millon) dans l'une quelconque des dissolutions qui contiennent plus de 6 équivalents de peroxyde, convenablement étendues, il n'y a pas de précipité : cependant quand on verse le même réactif dans les dissolutions qui contiennent 6 équivalents au moins de sesquioxyde, il y a un précipité de protochlorure de mercure, de même que dans une solution qui ne contiendrait que du chlorure ordinaire. Toutefois dans aucun cas il n'y a de précipité si l'on verse le sesquioxychlorure dans le nitrate de protoxyde, peu à peu (1). Il résulte de là que, dans certaines conditions, le chlore des combinaisons qui nous occupent ne peut pas être manifesté non plus par le nitrate de protoxyde de mercure.

13. Les faits que je viens de rapporter, si je ne me fais illusion, présentent les sesquioxychlorures sous un jour tout nouveau. Nous y voyons le fer masqué comme dans les cyanures doubles, et le chlore comme dans les composés organiques formés par substitution.

---

(1) Il se peut qu'ici la présence d'un certain excès de sel mercureux soit cause de la non-précipitation : le fait est que, quand on ajoute à une dissolution *très-étendue* d'un chlorure ou d'acide chlorhydrique du nitrate de protoxyde de mercure, le précipité formé peut se redissoudre dans un excès du réactif supposé en solution concentrée. Le protochlorure de mercure est donc soluble dans le nitrate de protoxyde.

14. Si l'on compare les sesquioxychlorures de fer insolubles que nous avons étudiés en commençant avec les oxychlorures de même composition, ou plus riches en oxyde, qui sont solubles, il me semble que l'on est en droit de chercher la cause des différences observées ailleurs que dans le mode de combinaison, et que l'on est forcé d'admettre que, dans ces deux séries de composés, le peroxyde de fer existe sous deux modifications chimiques différentes. Dans la première série, le peroxyde retient avec force le chlore, et la potasse n'en sépare qu'avec peine du peroxyde anhydre, jaune, incapable de former de l'hydrate gélatineux; dans la seconde, le chlore est facilement enlevé par l'ammoniaque, et les alcalis en séparent toujours l'oxyde ferrique à l'état d'hydrate gélatineux brun, retenant autant d'eau que l'hydrate séparé des sels neutres. Il est donc rationnel d'admettre que dans la seconde série le sesquioxyde existe dans le même état que dans l'hydrate gélatineux. Ces deux séries de composés rappellent le sulfate insoluble d'oxyde de chrome couleur fleur de pêcher, qui se produit en présence d'un excès d'acide et le sulfate vert qui est soluble.

Je propose de nommer la première modification du peroxyde de fer, *modification jaune* ou *insoluble*, et la seconde, *modification rouge* ou *soluble*. L'une n'existe jusqu'ici que dans les oxychlorures insolubles formés sous une influence acide et sous celle de la chaleur réunies; l'autre dans les oxychlorures solubles, dans tous les sels solubles de sesquioxyde et dans l'oxyde de fer soluble étudié par M. Péan de Saint-Gilles (1), analogue à l'alumine soluble de M. Walter Crum, aussi bien que dans l'hydrate gélatineux récent (2).

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLVI, page 47 (1856).

(2) Cette étude était déjà presque terminée lorsqu'un savant qui avait suivi mes expériences me communiqua dans le Journal d'Erdmann, t. LXXVI, p. 19, l'extrait d'un travail publié par M. J.-M. Ordway dans *Sillim. Am. Journ.*, 2e série, n° 77, page 179. Aussi n'ai-je rapporté dans ce Mémoire que

Je joins ici le tableau de la composition des hydrates récents des bases employées dans ce travail.

Sur la quantité d'eau que retiennent les hydrates récemment précipités de quelques oxydes.

J'ai eu besoin de déterminer, pour les nécessités de la pratique et aussi à cause du précédent travail, la quantité d'eau que retient l'hydrate gélatineux de peroxyde de fer à divers moments de son existence. J'ai déterminé en même temps la composition des hydrates récents de plusieurs autres oxydes qui sont consignés dans le tableau.

L'hydrate de sesquioxyde de fer a été séparé du perchlorure par un grand excès d'ammoniaque. La composition de l'hydrate récent est la même, que la précipitation ait lieu dans des liqueurs étendues froides ou bouillantes. Contre toute attente, l'hydrate de fer perd donc plus difficilement son eau que l'hydrate de bioxyde de cuivre, par exemple, qui se décompose dans l'eau bouillante au contact des liqueurs alcalines.

L'hydrate d'alumine a pareillement été séparé du chlorure par l'ammoniaque. Les lavages ont été continués jusqu'à ce que l'alumine commençât à se dissoudre.

L'hydrate de sesquioxyde de chrome a été séparé du chlorure vert par l'ammoniaque. On verra par le tableau que, quoique cet hydrate occupe un volume relatif beaucoup moins grand que celui de peroxyde de fer, il retient cependant une bien plus grande quantité d'eau.

L'hydrate de magnésie a été précipité du nitrate par la potasse caustique aussi exempte de carbonate que possible.

---

les faits non encore publiés ou qui diffèrent des résultats de M. Ordway. En même temps paraissait dans ces *Annales*, 3e série, tome LV, page 330, un travail de M. Scheurer-Kestner sur les nitrates de peroxyde de fer. Les mémoires de M. Péan de Saint-Gilles, de M. Ordway, de M. Kestner et celui-ci, réunis, forment une monographie assez complète des combinaisons du sesquioxyde de fer.

L'hydrate d'oxyde de zinc a été précipité du chlorure par un excès d'ammoniaque.

L'hydrate de bioxyde de cuivre a été séparé du nitrate par la potasse caustique.

Dans tous les cas, les lavages ont été opérés, autant qu'il a été possible, à l'abri du contact de l'air et de façon à ce qu'ils fussent complets.

HYDRATES GÉLATINEUX.	COMPOSITION donnée par l'expérience	COMPOSITION calculée		COMPOSITION rapportée à 1 éq. d'oxygène
De magnésie. — Trois heures après la chute de la dernière goutte d'eau. Température, 14 à 16 degrés..........	MgO.. 2,83 Eau... 97,17	MgO, 78 HO...	MgO. 2,84 Eau... 97,16	MgO, 78 Aq
Le même, quatorze heures plus tard. Température environ 16 degrés..........................	MgO.. 3,06 Eau... 96,94	MgO, 72 HO...	MgO.. 3,07 Eau... 96,93	MgO, 72 Aq
D'alumine. — Au moment où le précipité est égoutté; 10 heures et même 110 heures plus tard. $t = 15$ à 18°.	Al^2O^3. 1,83 Eau... 98,17	Al^2O^3, 306 HO.	Al^2O^3. 1,84 Eau.... 98,16	$Al^{\frac{2}{3}}O$, 102 Aq
Le même, 20 jours plus tard..........................	Al^2O^3. 4,77 Eau... 95,23	Al^2O^3, 114 HO.	Al^2O^3. 4,78 Eau... 95,22	$Al^{\frac{2}{3}}O$, 38 Aq
De sesquioxyde de chrome vert. — Au moment où le précipité égoutté commence à se fendiller. $t = 16°$........	Cr^2O^3. 4,88 Eau... 95,12	Cr^2O^3, 168 HO.	Cr^2O^3. 4,88 Eau... 95,12	$Cr^{\frac{2}{3}}O$, 56 Aq
Le même, 24 heures plus tard. $t = 18°$...............	Cr^2O^3. 5,55 Eau... 94,45	Cr^2O^3, 147 HO.	Cr^2O^3. 5,54 Eau... 94,46	$Cr^{\frac{2}{3}}O$, 49 Aq
De sesquioxyde de fer. — Au moment où le précipité venait d'être égoutté. Le précipité formé dans l'eau froide ou dans l'eau chaude..........................	Fe^2O^3 6,13 Eau... 93,87	Fe^2O^3, 138 HO.	Fe^2O^3. 6,05 Eau... 93,95	$Fe^{\frac{2}{3}}O$, 46 Aq
Le même, 48 heures après. Le précipité était complétement fendillé. $t = 12$ à 15 degrés..................	Fe^2O^3. 8,29 Eau... 91,71	Fe^2O^3, 99 HO..	Fe^2O^3. 8,24 Eau... 91,76	$Fe^{\frac{2}{3}}O$, 33 Aq
Le même, un mois plus tard. Conservé dans un vase mal bouché. Couche supérieure	Fe^2O^3. 9,38 Eau... 90,62	Fe^2O^3, 84 HO..	Fe^2O^3. 9,57 Eau... 90,43	$Fe^{\frac{2}{3}}O$, 28 Aq
D'oxyde de zinc. — Précipité complétement égoutté, 3 heures après..............................	ZnO.. 3,41 Eau... 96,59	ZnO, 128 HO..	ZnO.. 3,42 Eau... 96,58	ZnO, 128 Aq
Le même, 72 heures après. $t = 16$ à 18 degrés.........	ZnO.. 3,63 Eau... 96,37	ZnO, 120 HO..	ZnO.. 3,64 Eau... 96,36	ZnO, 120 Aq
De bioxyde de cuivre. — Trois heures après l'égouttement complet..............................	CuO.. 6,13 Eau... 93,87	CuO, 68 HO ..	CuO.. 6,09 Eau... 93,91	CuO, 68 Aq
Le même, 14 heures après..........................	CuO... 6,9 Eau.... 93,1	CuO, 60 HO...	CuO.. 6,85 Eau... 93,15	CuO, 60 Aq

En calculant des formules d'après les résultats de l'analyse, je n'ai pas voulu admettre absolument qu'il s'agit ici de combinaisons définies, j'ai seulement voulu faire ressortir la relation atomique qui paraît exister entre l'oxyde et l'eau retenue. J'admets volontiers que l'union de l'eau avec l'oxyde ou plutôt avec l'hydrate simple (MO, HO) de l'oxyde, est de même nature que celle de certaines matières organiques (musculine, globules du sang, etc.) avec le même liquide, combinaisons formées par *affinité capillaire*, comme dirait M. Chevreul. En d'autres termes, je n'admets pas que dans les composés qui affectent la forme de gelée, l'eau ne fasse que mouiller le composé qui est la base du produit.

La quatrième colonne du tableau fait voir qu'en rapportant l'eau du composé à 1 équivalent d'oxygène ou à 1 équivalent de base, l'oxyde de zinc est celui qui retient le plus grand nombre d'équivalents d'eau, l'oxyde de fer le moins. On peut remarquer aussi que ce sont les oxydes dont l'équivalent du métal (1), ramené à la formule

$$MO,$$

est le moins élevé, qui retiennent le plus d'eau. L'oxyde de zinc fait exception à cette règle.

---

(1) $Al^{\frac{2}{3}} = 9,17$; $Mg = 12,5$; $Cr^{\frac{2}{3}} = 17,9$; $Fe^{\frac{2}{3}} = 18,7$; $Cu = 31,75$; $Zn = 32,75$.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur les chlorures de soufre et leurs dérivés; par M. L. Carius (1).

Dans un Mémoire publié il y a quelque temps (2), M. Carius a développé l'opinion que le chlorure de soufre rouge (brun) constitue un mélange de sous-chlorure de soufre, S^2Cl^2, et d'un chlorure supérieur, SCl^4 (3), correspondant à l'acide sulfureux. Cette opinion lui semble confirmée par les nouveaux résultats qu'il fait connaître aujourd'hui.

Composition du chlorure de soufre saturé de chlore à diverses températures. — La composition du chlorure de soufre rouge est essentiellement variable, suivant la température à laquelle il a été saturé de chlore. A mesure que la température s'abaisse, le mélange devient de plus en plus riche en chlore, et l'on obtient des liquides qui renferment une plus grande quantité de cet élément que n'exige la formule

$$SCl^2.$$

On peut tirer de ce fait cette conclusion : qu'en opérant à une température suffisamment basse, on obtiendrait peut-être un produit dont la composition se rapprocherait de la formule

$$SCl^4.$$

Quoi qu'il en soit, voici la composition du chlorure de soufre saturé de chlore à diverses températures.

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CX, page 209 (nouvelle série), tome XXXIV); mai 1859.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LIV, page 233.

(3) H = 1, O = 16, S = 32, C = 12.

	Théorie.		Expérience.	
	Soufre.	Chlore.	Soufre.	Chlore.
Composition du sous-chlorure Cl^2S^2............	47,48	52,52	»	»
Composition du chlorure saturé de chlore à + 20 degrés.................	»	»	32,35	67,80
Composition du chlorure saturé de chlore à + 6 degrés ou + 6,4........	»	»	31,47	69,18
Composition du chlorure $Cl^2 S$................	31,13	68,87	»	»
Composition du chlorure saturé de chlore de + 0,4 à + 1 degré	»	»	30,00	»
Composition du chlorure saturé de chlore de — 1,5 à — 2,5 degrés.......	»	»	29,61	»
Composition du chlorure saturé de chlore de — 6 à — 8 degrés...........	»	»	27,98	»
Composition du chlorure $Cl^4 S$................	18,39	81,61	»	»

Action du chlorure de soufre rouge sur l'esprit-de-bois. — L'esprit-de-bois pur employé pour ces expériences a été préparé en décomposant le benzoate de méthyle par la potasse caustique. On obtient très-facilement et très-abondamment le benzoate de méthyle en saturant de gaz chlorhydrique une solution d'acide benzoïque dans un excès d'esprit-de-bois brut, faisant digérer quelques heures au bain-marie et ajoutant de l'eau.

Lorsqu'on introduit peu à peu de l'esprit-de-bois pur dans du chlorure de soufre rouge ($S Cl^2$), dans le rapport de 2 équivalents du premier à 1 équivalent du second, il s'accomplit une réaction très-vive : du gaz chlorhydrique, du gaz sulfureux et du chlorure de méthyle se dégagent, et une *petite quantité d'un liquide* volatil et décomposable par l'eau

(chlorure de thionyle), se condense dans le récipient refroidi.

Lorsque, après avoir chauffé le mélange à 80 degrés, on le soumet à la distillation, il passe du sous-chlorure de soufre pur.

Le chlorure de soufre rouge paraît donc se comporter, dans cette réaction, comme un mélange de sous-chlorure de soufre et de chlorure SCl^4. Le premier se sépare et reste, et le second réagit sur l'alcool méthylique de la manière suivante :

$$Cl^2SCl^2 + O\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\} = Cl^2SO + ClCH^3 + ClH,$$

$$Cl^2SCl^2 + \left[O\left\{\begin{matrix}CH^3\\H\end{matrix}\right\}\right]^2 = OSO + 2\,ClCH^3 + 2\,ClH.$$

Action du sous-chlorure de soufre sur l'esprit-de-bois. — Le sous-chlorure de soufre lui-même réagit d'une manière énergique sur l'esprit-de-bois, lorsqu'on le met en contact avec un excès de ce dernier. Les produits sont analogues à ceux qui se forment par l'action de ce chlorure sur l'alcool ordinaire : de l'acide sulfureux, du gaz chlorhydrique, du chlorure de méthyle se dégagent, de l'acide méthylsulfureux et du sulfite de méthyle se forment et restent dans le résidu, en même temps qu'il se volatilise une petite quantité de mercaptan méthylique CH^4S.

Pour séparer le sulfite de méthyle du produit liquide de la réaction, on soumet celui-ci à des distillations fractionnées. Le sulfite de méthyle passe de 121 à 122 degrés. Sa composition est représentée par la formule

$$C^2H^6SO^3$$

confirmée par la densité de vapeur du produit.

Le sulfite de méthyle constitue un liquide incolore mobile, doué d'une odeur agréable et analogue à celle du sulfite d'éthyle. La densité à + 16,2 degrés est de 1,0456. Son point d'ébullition est situé à 121,5 sous la pression de 0,7554. Sa densité de vapeur a été trouvée de 3,655.

Exposé au contact de l'air, l'éther méthylsulfureux en attire l'humidité en se décomposant. L'eau, dans laquelle il se dissout, le transforme en effet en acide sulfureux et en esprit-de-bois. Les solutions alcalines le décomposent de même très-rapidement. Dans l'alcool il se dissout en toutes proportions. La potasse alcoolique ajoutée en petite quantité à cette solution en précipite des aiguilles de méthylsulfite de potasse.

Lorsqu'on sature de gaz ammoniac une solution alcoolique d'éther méthylsulfureux et qu'on chauffe la liqueur dans des tubes fermés, de 120 à 140 degrés, il se forme du sulfite d'ammoniaque et de la méthylamine.

$$\left.\begin{matrix} SO \\ (CH^3)^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 4\, Az\, H^3 = 2\,(Az\, CH^5) + \left\{\begin{matrix} SO \\ (Az\, H^4)^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Le sulfite d'éthyle $\left\{\begin{matrix} SO \\ (C^2\, H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2$ possède des propriétés tout à fait analogues à celles du sulfite de méthyle. Lorsqu'on le traite par le perchlorure de phosphore, on observe un dégagement de chaleur considérable et il se forme du chlorure de thionyle, du chloroxyde de phosphore et du chlorure d'éthyle.

$$\underbrace{C^4\, H^{10}\, SO^3}_{\text{Sulfite d'éthyle.}} + 2\, P\, Cl^5 = \underbrace{Cl^2\, SO}_{\text{Chlorure de thionyle.}} + \underbrace{2\,(Cl\, C^2\, H^5)}_{\text{Chlorure d'éthyle.}} + 2\,(Cl^3\, PO).$$

Les recherches qui suivent (1) ont pour objet l'action du chlorure de thionyle sur divers alcools. On sait que le chlorure de thionyle $Cl^2\, SO$ se forme par l'action du gaz sulfureux sur le perchlorure de phosphore (2).

Lorsqu'on fait réagir du chlorure de thionyle sur l'alcool

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXI, page 93 (nouvelle série, tome XXXV); juillet 1859.

(2) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LII, page 219.

absolu, il se dégage du gaz chlorhydrique pur et il se forme du sulfite d'éthyle. La réaction du chlorure de thionyle sur l'esprit-de-bois, plus violente encore que celle que ce corps exerce sur l'alcool, donne lieu à la formation d'acide chlorhydrique et de sulfite de méthyle, en même temps qu'il se produit une certaine quantité d'acide méthylsulfureux. De même, lorsqu'on fait réagir le chlorure de thionyle sur l'alcool amylique (1 molécule du premier composé pour 2 molécules du second), il se forme de l'acide chlorhydrique et du sulfite d'amyle. Ce dernier éther est obtenu lorsqu'on distille, jusqu'à 150 degrés, la liqueur résultant de la réaction et qu'on la maintient pendant quelque temps à cette temrature, en y dirigeant un courant de gaz carbonique.

D'après ce qui précède, la réaction du chlorure de thionyle sur les alcools est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{Cl^2 SO}_{\text{Chlorure de thionyle.}} + 2\underbrace{\left[\begin{matrix} C^2 H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O \Big]}_{\text{Alcool.}} = 2\,Cl\,H + \underbrace{\left\{\begin{matrix} SO \\ (C^2 H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Sulfite d'éthyle.}}.$$

On sait qu'en faisant réagir le perchlorure de phosphore sur des éthylsulfites, MM. Gerhardt et Chancel (1) ont ob-

(1) *Comptes rendus*, tome XXXV, page 631. — Ce chlorure qui appartient à un type mixte, est au sulfite d'éthyle ce que l'éther chlorolactique est à l'éther lactique.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} (SO)'' \\ C^2 H^5 \end{matrix}\right\} O. \quad Cl}_{\substack{\text{Ether chloro-sulfureux.} \\ \text{(Chlorure éthyl-sulfureux).}}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} (SO)'' \\ (C^2 H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Ether sulfureux}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} (C^3 H^4)'' \\ C^2 H^5 \end{matrix}\right\} O. \quad Cl}_{\substack{\text{Ether chlorolactique.} \\ \text{(Ether chloropropionique)}}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} (C^3 H^4 O)'' \\ (C^2 H^5)^2 \end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Ether lactique.}}$$

(A. W.)

tenu une combinaison particulière qu'ils ont nommée chlorure éthylsulfureux. Avec ce composé on réussit à préparer des éthers mixtes de l'acide sulfureux.

Lorsqu'on fait réagir ce chlorure sur le méthylate ou sur l'amylate de soude, il se forme des éthers mixtes de l'acide sulfureux et du chlorure de sodium. On peut préparer par ce procédé l'éther méthyléthylsulfureux (sulfite double de méthyle et d'éthyle), et l'éther éthylamylsulfureux (sulfite double d'éthyle et d'amyle). Le premier se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(SO)'' \\ C^2H^5 \\ Cl\end{matrix}\right\} O}_{\text{Chlorure éthyl-sulfureux.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}CH^3 \\ Na\end{matrix}\right\} O}_{\text{Méthylate de soude.}} = Cl\,Na + \underbrace{\left.\begin{matrix}(SO)'' \\ C^2H^5 \\ CH^3\end{matrix}\right\} O^2.}_{\text{Sulfite double de méthyle et d'éthyle.}}$$

Il constitue un liquide incolore doué d'une odeur agréable et qui, exposé à l'air, en absorbe de l'humidité et dégage de l'acide sulfureux. Sa densité rapportée à celle de l'eau à + 4 degrés, est de 1,0675 à 18 degrés. Son point d'ébullition est situé de 140 à 141°,5 ; sa densité de vapeur a été trouvée de 4,3045. Ses autres propriétés sont analogues à celles du sulfite d'éthyle ou du sulfite de méthyle.

Le sulfite double d'éthyle et d'amyle constitue un liquide oléagineux tout à fait analogue au sulfite d'amyle. Il distille entre 210 et 225 degrés, non sans se décomposer partiellement.

Il renferme $\left.\begin{matrix}(SO)'' \\ C^2H^5 \\ C^5H^{11}\end{matrix}\right\} O^2.$

Le chlorure de thionyle réagit d'une manière très-énergique sur l'alcool phénylique. Pour modérer la réaction on peut mélanger les liquides avec de l'éther. Il se dégage des gaz chlorhydrique et sulfureux, mais le liquide s'épaissit et se colore, et ne donne pas à la distillation de l'éther phénylsulfureux.

Remarques historiques sur la doctrine de l'homologie; propriétés physiques des substances homologues; par M. S. Schiel (1).

Dans le cahier de juillet 1842 des *Annalen der Chemie und Pharmacie* on trouve une Note dans laquelle je montrais qu'un certain nombre de substances que j'ai désignées sous le nom d'*alcools*, forment une série *régulièrement progressive*, représentées de la manière suivante en posant $C^2H^2 = R$:

RH	Méthyle,
R^2H	Ethyle,
R^3H	Glycéryle,
R^4H	?
R^5H	Amyle,
$R^{16}H$	Cétyle,
$R^{24}H$	Cérosyle.

La glycérine se trouve comprise dans la série précédente, à la condition qu'on lui attribue la formule

$$C^6H^7O^5 + HO,$$

différente de la formule générale des alcools

$$R^nO + HO.$$

Comme ce corps diffère d'ailleurs par d'autres caractères des alcools proprement dits, il est possible qu'il n'appartienne pas à cette série (2). *J'ajoutais qu'en chimie organique on formerait certainement d'autres séries analogues à la précédente.* On sait que Gerhardt a nommé ces séries progressives « séries homologues. » Je m'étais proposé de re-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CX, page 141 (nouvelle série, tome XXXIV); mai 1859.

(2) En 1842, l'existence de l'alcool propionique était inconnue et la glycérine était envisagée comme un corps immédiatement voisin de l'alcool ordinaire.

venir sur ce sujet; mais d'autres occupations m'ont détourné pendant longtemps de recherches de ce genre; d'ailleurs mon intervention était d'autant moins nécessaire, que peu de temps après M. Dumas a appelé l'attention de l'Académie des Sciences (séance du 21 novembre 1842) sur la série des acides gras. Depuis, les séries progressives (homologues) ont rendu de grands services à la science; mais M. Kekulé est le premier chimiste qui les ait fait remonter à leur vraie origine (1).

Entre la chaleur latente des substances homologues et la dilatation qu'ils éprouvent au moment où ils passent à l'état de vapeur, il paraît exister des relations très-dignes d'attention. L'exemple suivant est de nature à montrer ces relations.

1 litre de vapeur d'alcool méthylique pèse $1^{gr},938$ à 0 degré, et $1^{gr},18$ à 60 degrés.

1 litre de vapeur d'alcool éthylique pèse $2^{gr},069$ à 0 degré, et $1^{gr},60$ à 78 degrés.

1 litre de vapeur d'alcool amylique pèse $3^{gr},953$ à 0 degré, et $2^{gr},64$ à 135 degrés.

Les poids des litres de vapeur aux températures de l'ébullition sont calculés d'après le coefficient de dilatation de l'air; on doit faire remarquer que cette donnée est purement approximative.

D'autre part on a pour le poids d'un litre liquide :

Alcool méthylique..........	758 grammes à 65 degrés.
Alcool éthylique............	742 grammes à 78 degrés.
Alcool méthylique..........	708 grammes à 135 degrés.

Si l'on divise le poids d'un litre de liquide par le poids d'un litre de vapeur, les deux poids étant pris à la température de l'ébullition, on trouve la dilatation du liquide au moment de son passage à l'état de vapeur.

(1) KEKULÉ, *Lehrbuch der organishen Chemie*, page 86.

Ainsi la dilatation de l'alcool méthylique est égale à $\frac{758}{1,18}$ $= 637$; c'est-à-dire qu'un litre de vapeur d'esprit-de-bois occupe un volume 637 fois plus considérable qu'un litre d'alcool méthylique.

Pour l'alcool ordinaire la dilatation de la vapeur est égale à $\frac{742}{1.60} = 464$; pour l'alcool amylique elle est égale à $\frac{708}{2.64} = 268$.

Or les nombres 464 et 268 qui expriment l'expansion que prend au moment de sa formation la vapeur des alcools éthylique et amylique, *sont sensiblement dans le rapport des chaleurs latentes de vapeur de ces alcools.*

En effet :

La chaleur latente de vapeur de l'alcool $= 208,3$ } (Favre
» de l'alcool amylique $= 121,3$ } et Silbermann.)

Ces nombres sont sensiblement dans le rapport de 464 et 268.

$$464 : 268 = 208,8 : x; \quad x = 120,5.$$

Pour la chaleur latente de vapeur de l'esprit-de-bois, MM. Favre et Silbermann ont trouvé le nombre 263,8. Le chiffre qu'on déduirait de la proportion

$$637 : 464 = x : 208; \quad x = 285,$$

est un peu plus fort que le chiffre donné par l'expérience.

Sur la prétendue réaction acide des muscles; par M. du Bois-Reymond (1).

On sait qu'en 1807 Berzelius a constaté le premier la réaction acide de la chair musculaire. Il a attribué cette réaction à de l'acide lactique. Après bien des débats concernant la nature de cet acide, l'opinion de Berzelius a été généralement admise, même par ses contradicteurs, et l'on sait que M. de Liebig, dans son travail classique sur la chair, a mis hors de doute l'existence de l'acide lactique dans les muscles.

On a toujours admis tacitement que l'acide lactique, dont on constate la présence dans la chair musculaire, existe aussi dans les muscles de l'animal vivant. Il n'en est point ainsi : dans la plupart des cas, il est impossible de découvrir de l'acide lactique dans les muscles vivants, et la plus grande partie de l'acide libre que renferme la chair ne s'y forme qu'au moment où la putréfaction commence; ce n'est que dans le cas où un violent exercice a précédé la mort que le muscle encore contractile possède une réaction acide.

On peut se convaincre de ces faits par des expériences directes.

Les surfaces naturelles des muscles frais offrent une réaction légèrement alcaline. Et ici il faut bien s'entendre sur la valeur des mots. Un muscle frais est un muscle encore propre à certaines manifestations de la vie, encore contractile, et qui se trouve à l'état de *survie* selon l'heureuse expression de M. Flourens. Que l'on divise un tel muscle dans le sens des fibres, les surfaces mises à nu offriront également une réaction alcaline. Si on le coupe transversalement et qu'on presse les deux sections contre du papier bleu et du papier

(1) *Monatsbericht der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin*, mars 1859, page 288, et *De fibræ muscularis reactione, ut chemicis visa est, auctore* du Bois-Reymond. Berolini, MDCCCLIX.

rouge, voici ce que l'on observe : sur le papier bleu il apparaît une tache rougeâtre et sur le papier rouge une tache bleuâtre qui devient d'autant plus sensible, que le contact est plus prolongé. Mais si l'on compare les deux taches, on voit qu'elles offrent la même nuance violette. On peut en conclure que la réaction de la section transversale fraîche du muscle est neutre ou plutôt légèrement alcaline.

Les choses se passent autrement si l'on examine cette réaction au bout de quelque temps. On la trouve alors franchement acide. Si à ce moment on pratique une nouvelle section transversale à quelque distance de la première, on reconnaîtra qu'elle présente encore une réaction neutre, alors que la première est déjà franchement acide ; mais au bout de quelque temps l'acidité se développe aussi à la surface de cette seconde section. Enfin lorsque le muscle, en perdant sa vitalité, a passé à l'état de rigidité cadavérique, il offre une réaction acide dans toutes les sections transversales. — A cette époque la section longitudinale possède encore une réaction alcaline ; mais avec le temps cette alcalinité disparaît et toutes les parties du muscle rougissent le tournesol. On peut conclure de ces faits que l'acide libre ne se développe dans les muscles qu'après la mort, et au moment où la rigidité cadavérique s'empare de ces organes. Comme en outre l'expérience démontre que les sections transversales sont acides à une époque où les sections pratiquées dans le sens des fibres sont encore alcalines, on peut en conclure que la formation de l'acide a son siége dans l'intérieur des faisceaux de fibres. Un moment arrive où cet acide déborde et sursature les liquides alcalins baignant les gaînes fibreuses et contenus dans les vaisseaux. C'est une sorte de fermentation acide qui précède les phases ultérieures de la putréfaction.

Une expérience décisive enlève d'ailleurs tous les doutes que pourrait inspirer le fait de la non-existence de l'acide libre dans l'intérieur des faisceaux musculaires. Cette expérience consiste à chasser entièrement le sang des muscles

d'une grenouille en injectant dans ses vaisseaux une solution étendue de sucre de canne. Lorsqu'on exprime des muscles ainsi gorgés d'eau sucrée, on obtient un liquide neutre. De l'eau pure injectée dans les muscles produit les mêmes résultats. Ils se gonflent en éprouvant des contractions, mais ne tardent pas à perdre leur contractilité. La section transversale de ces muscles gorgés d'eau est incolore et présente une réaction neutre. Lorsqu'on les abandonne à eux-mêmes, ils laissent suinter d'abord un liquide neutre, mais dont la réaction devient bientôt acide à mesure que les muscles perdent leur vitalité.

On sait que, selon l'hypothèse de M. Brücke, la rigidité cadavérique a pour cause la coagulation spontanée de la fibrine dans les liquides de l'économie après la mort. Comme les muscles, en se coagulant, pour ainsi dire, deviennent acides, il était naturel de penser qu'il existe une certaine relation entre ces phénomènes concomitants de la coagulation spontanée de la fibrine dans le muscle et de l'acidité qui s'y développe. Il résulte de nombreuses expériences entreprises à ce sujet que les deux phénomènes dont il s'agit sont indépendants l'un de l'autre. Il est à remarquer d'ailleurs que l'élévation de la température, dans de certaines limites, accélère la formation de l'acide. Que l'on plonge un muscle pendant cinq minutes dans de l'eau à 45 degrés, on le trouvera à la fois rigide et acide. Au contraire, lorsqu'ils sont plongés pendant cinq minutes dans de l'eau bouillante, des muscles frais manifestent une réaction alcaline.

Les expériences précédentes ont été faites avec les muscles des grenouilles. On les a répétées avec le même résultat avec les muscles de divers poissons d'eau douce [carreau (*Cyprinus carassius*) tanche, brochet, perche], avec ceux de quelques oiseaux (pigeon, poule) et mammifères (bœuf, chien, lapin, cochon d'Inde).

A la suite d'efforts très-violents les muscles deviennent

acides, lorsqu'ils conservent encore leur vitalité. On peut s'en convaincre en tétanisant fortement les muscles d'une grenouille à l'aide de décharges électriques. La section transversale d'un tel muscle se montre souvent franchement acide.

Lorsqu'on tétanise les muscles d'un lapin, en l'empoisonnant par la strychnine, ces muscles, encore excitables, montrent une réaction franchement acide. Si l'on empêche les contractions de se produire à une des extrémités en coupant les nerfs ischiatiques correspondants, les muscles de cette extrémité sont au contraire neutres comme à l'état normal.

Sur un nouveau dérivé de l'acide urique, l'oxalantine; par M. Limpricht (1).

On sait que l'alloxane et l'acide parabanique, produits d'oxydation de l'acide urique, montrent une grande analogie de propriétés. En contact avec les alcalis, tous deux fixent 2 atomes d'eau et se convertissent en acides :

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 2HO = \underbrace{C^8H^4Az^2O^{10}}_{\text{Acide alloxanique.}},$$

$$\underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Acide parabanique.}} + 2HO = \underbrace{C^6H^4Az^2O^8}_{\text{Acide oxalurique.}}.$$

Lorsqu'on les fait bouillir avec les alcalis, ils fixent 4HO et se dédoublent l'un en urée et en acide mésoxalique, l'autre en urée et en acide oxalique :

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 4HO = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^6H^2O^{10}}_{\text{Acide mésoxalique.}},$$

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXI, page 133 (nouvelle série, tome XXXV); août 1859.

et

$$\underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Acide parabanique.}} + 4\,HO = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^4H^2O^8}_{\text{Acide oxalique.}}.$$

D'un autre côté, on sait que par l'action de substances réductrices sur l'alloxane, il se forme de l'alloxantine. Le terme correspondant à l'alloxantine existe aussi dans la série de l'acide parabanique. C'est un nouveau corps qu'on peut nommer *oxalantine* :

$$2\,\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 2\,H = \underbrace{C^{16}H^4Az^4O^{14}}_{\text{Alloxantine.}} + 2\,HO,$$

$$2\,\underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Acide parabanique.}} + 2\,H = \underbrace{C^{12}H^4Az^4O^{10}}_{\text{Oxalantine.}} + 2\,HO.$$

L'hydrogène sulfuré est sans action sur la solution d'acide parabanique. Mais lorsqu'on ajoute à cet acide de l'acide chlorhydrique étendu et du zinc, on observe un dégagement lent d'hydrogène et la formation d'une poudre blanche cristalline, combinaison d'oxalantine avec l'oxyde de zinc.

On délaye cette poudre blanche dans l'eau et on la décompose par l'hydrogène sulfuré. La solution convenablement évaporée fournit l'oxalantine sous forme de croûtes cristallines. C'est une substance peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse est légèrement acide. Chauffée avec de l'oxyde de mercure ou avec du nitrate d'argent, elle reste parfaitement transparente; mais lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque on observe une réduction instantanée. Chauffée avec de l'acide nitrique moyennement concentré ou avec du peroxyde de plomb, l'oxalantine n'éprouve aucune oxydation. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^4Az^4O^{10} + 2\,HO,$$

dans laquelle on admet 2 équivalents d'eau de cristallisation;

mais il est à remarquer qu'on ne peut pas chasser cette eau par la chaleur sans décomposer le corps profondément.

L'oxalantine se dissout facilement dans les alcalis caustiques et carbonatés, dans ces derniers avec effervescence. En évaporant ces solutions on obtient, à ce qu'il semble, des oxalurates; mais ce point n'est pas établi avec certitude.

Synthèse de l'acide acétique; par M. J. A. Wanklyn (1).

Dans un travail précédent l'auteur a montré que, par l'action de l'acide carbonique sur le sodium-éthyle, il se forme de l'acide propionique. On pouvait supposer que d'autres acides appartenant à la série des acides gras volatils prendraient naissance par l'action de l'acide carbonique sur les radicaux organométalliques renfermant les homologues de l'éthyle. L'expérience a montré qu'il en est ainsi.

En faisant réagir l'acide carbonique sur le sodium-méthyle on a obtenu de l'acide acétique.

Pour préparer le sodium-méthyle, on a ajouté du sodium à une solution de zinco-méthyle dans l'éther.

Dans la solution de sodium-méthyle ainsi obtenue on a dirigé un courant d'acide carbonique. Il y a eu dégagement de chaleur et la masse a fini par se solidifier. On l'a triturée avec du mercure pour amalgamer l'excès de sodium, puis on l'a délayée dans l'eau et on a distillé la solution avec de l'acide sulfurique étendu : il a passé de l'acide acétique qui a été converti en sel d'argent. On a analysé l'acétate d'argent. L'équation suivante rend compte de la formation de

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CXI, page 234 (nouvelle série, tome XXXV); août 1859.

l'acide acétique dans ces circonstances :

$$C^2O^4 + Na(C^2H^3) = \left.\begin{matrix} C^2O^2(C^2H^3) \\ Na \end{matrix}\right\} O^2.$$

Acétate de soude.

On s'est assuré d'ailleurs que l'acide acétique n'a pas pu se former par l'oxydation de l'éther de la solution de sodium-méthyle.

Faits pour servir à l'histoire des acides du phosphore et de l'arsenic; par MM. L. Hurtzig et A. Geuther (1).

Transformation de l'acide phosphorique ordinaire en acide pyrophosphorique par voie humide. — La transformation de l'acide phosphorique tribasique en acide pyrophosphorique ou métaphosphorique n'a été opérée jusqu'ici que par la voie sèche, c'est-à-dire par la calcination de divers phosphates neutres ou acides. On réussit à effectuer cette transformation par la voie humide en employant la méthode suivante : on dissout du phosphate d'argent jaune dans de l'acide phosphorique et on évapore la solution ; au bout de quelque temps il s'en dépose quelques paillettes blanches que l'on sépare. L'eau-mère, concentrée de nouveau, se prend par le refroidissement en un sirop épais. On traite par l'éther. Celui-ci s'échauffe jusqu'à l'ébullition et il se sépare une poudre blanche cristalline qu'on lave à l'alcool de manière à enlever l'excès d'acide phosphorique. Cette poudre inaltérable par l'eau constitue du pyrophosphate d'argent, $2\,AgO, PO^5$.

Par l'action de l'acide phosphorique sur le phosphate d'argent tribasique, il se forme sans doute le phosphate, $\left\{\begin{matrix} 2\,AgO \\ HO \end{matrix}\right\} PO^5$ qui, en perdant de l'eau sous l'influence

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* tome CXI, page 159 (nouvelle série, tome XXXV) ; août 1859.

combinée de la chaleur et de l'acide phosphorique en excès, se convertit en pyrophosphate.

On n'a pas réussi à transformer le pyrophosphate d'argent en métaphosphate sous l'influence d'un excès d'acide phosphorique.

Action de l'acide arsénique sur l'arséniate d'argent. — L'arséniate d'argent brun se dissout facilement dans une solution d'acide arsénique. Lorsqu'on évapore la liqueur et qu'on la maintient pendant quelques jours à une température élevée, il s'en sépare une poudre blanche cristalline qui, lavée à l'alcool et séchée, offre la composition exprimée par la formule

$$AgO, 2AsO^5.$$

L'eau décompose ce sel, lentement à froid et rapidement à chaud, en arséniate brun et en acide arsénique.

Action du perchlorure de phosphore sur les acides arsénieux et arsénique. — Il se forme par la réaction du perchlorure de phosphore sur l'acide arsénieux du chloroxyde de phosphore, et du chlorure d'arsenic suivant l'équation :

$$2AsO^3 + 3PCl^5 = 3PO^2Cl^3 + 2AsCl^3.$$

Lorsque l'on traite l'acide arsénique anhydre par le perchlorure de phosphore, il se forme également du chlorure d'arsenic et du chloroxyde de phosphore en même temps que du chlore est mis en liberté :

$$2AsO^5 + 5PCl^5 = 2AsCl^3 + 4Cl + 5PO^2Cl^3.$$

Sur la quinovine; par M. H. Hlasiwetz (1).

La quinovine est quelquefois désignée sous le nom impropre d'*acide quinovique*.

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXI, page 182 (nouvelle série, tome XXXV); août 1859.

C'est une glucoside qui se dédouble sous l'influence de l'acide chlorhydrique en un véritable acide qu'il convient de nommer acide quinovique et en un sucre particulier. Pour effectuer ce dédoublement, on dissout la quinovine dans l'alcool concentré et l'on dirige dans la solution un courant de gaz chlorhydrique sec. La liqueur s'échauffe et il s'en sépare une poudre cristalline blanche qu'on lave à l'alcool faible, et qu'on purifie par une nouvelle cristallisation dans l'alcool concentré. Ce corps constitue l'acide quinovique. C'est une poudre d'un blanc éclatant, cristalline et légère. Ses cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal.

L'acide quinovique est sans saveur et insoluble dans l'eau. Fort peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout dans une grande quantité d'alcool bouillant et ne se sépare de cette solution à l'état cristallin que lorsque la plus grande partie du dissolvant est évaporée.

Il est peu soluble dans l'éther. Dans l'ammoniaque et dans les liqueurs alcalines étendues il se dissout facilement. Les solutions possèdent une saveur très-amère. L'acide quinovique est précipité de la solution ammoniacale par les acides sous forme d'une gelée volumineuse.

Chauffé sur du platine il fond et se prend en une masse fendillée. A une température plus élevée il se décompose en émettant des vapeurs aromatiques. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{48}H^{38}O^{8}.$$

Il se combine aux oxydes pour former des sels.

Lorsqu'on ajoute de la potasse caustique concentrée à une solution ammoniacale d'acide quinovique, il se précipite une substance gélatineuse qui constitue le quinovate de potasse. On obtient les quinovates de baryte, de chaux et de strontiane, sous forme de précipité gélatineux, en ajoutant

les chlorures correspondants à la solution ammoniacale d'acide quinovique. Le quinovate d'argent, obtenu de même par double décomposition, constitue un précipité volumineux qui renferme $C^{48}H^{36}Ag^{2}O^{8}$.

L'acide quinovique constitue un acide très-faible, mais stable. Il décompose les carbonates alcalins en s'y dissolvant. La solution ammoniacale perd toute son ammoniaque par l'évaporation.

Les acides chlorhydrique et nitrique même bouillants sont presque sans action sur l'acide quinovique; l'acide sulfurique le dissout, mais l'eau le précipite inaltéré de cette solution. Le perchlorure de phosphore l'attaque et le liquéfie : il se forme du chloroxyde de phosphore, et lorsqu'on distille la matière, ce dernier passe et le résidu noircit. D'après ses caractères, l'acide quinovique se rapproche de l'acide insolinique de M. Hofmann $C^{18}H^{8}O^{8}$. Il est à remarquer que les deux acides appartiennent à la même série homologue, en supposant que la formule de l'acide quinovique, $C^{48}H^{38}O^{8}$, soit bien établie.

La matière sucrée formée en même temps que l'acide chlorhydrique par le dédoublement de la quinovine reste en dissolution dans l'alcool, en même temps que l'acide chlorhydrique. Il faut se hâter de séparer celui-ci, en ajoutant à la liqueur soit du carbonate de soude sec, soit du carbonate de plomb. Par un traitement convenable on obtient le sucre sous forme d'une masse incristallisable, mais possédant une certaine tendance à se solidifier.

Cette substance est hygroscopique; elle possède une saveur fade, légèrement amère; en solution concentrée, elle réduit la liqueur cupro-potassique. Par toutes ses propriétés ainsi que par sa composition ($C^{12}H^{12}O^{10}$), elle se rapproche beaucoup de la mannitane de M. Berthelot. Exposée pendant longtemps à la température de l'eau bouillante, elle perd encore une certaine quantité d'eau.

D'après ce qui précède, le doublement de la quinovine est représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{60}H^{48}O^{16}}_{\text{Quinovine.}} + 2HO = \underbrace{C^{48}H^{38}O^{8}}_{\text{Ac. quinovique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{0}}_{\text{Mannitane.}}.$$

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur le spectre des flammes des combinaisons hydrocarburées; par M. W. Swan (1).

On sait que toutes les flammes dont on fait usage dans la vie commune ou dans l'industrie, sont dues à la combustion de carbures d'hydrogène ou de substances très-riches en hydrogène et en carbone et qu'elles présentent la même constitution. On y distingue, en effet, trois parties qui peuvent être plus ou moins développées selon les cas, mais dont aucune ne manque jamais entièrement : 1° un cône intérieur obscur formé de gaz dont la combustion n'est pas encore commencée; 2° une enveloppe conoïde, qui est bleue et faiblement lumineuse à la partie inférieure, où la combustion est complète, et qui devient blanc-jaunâtre et brillante à la partie supérieure, où une combustion incomplète met en liberté du charbon solide et incandescent; 3° une enveloppe extérieure très-peu lumineuse, et qui, d'après M. Draper, serait formée de vapeur d'eau et d'acide carbonique incandescents. Si l'on analyse à l'aide du prisme la lumière émise par ces diverses parties, on trouve que la partie blanche et brillante donne un spectre complet et continu,

(1) *Transactions de la Société royale d'Édimbourg*, tome XXI, page 411.

sans raies obscures, et la partie bleue un spectre où manquent à peu près entièrement le violet et le rouge et où les autres couleurs forment une série de bandes brillantes, séparées par de larges intervalles obscurs. Dans le spectre de la partie blanche il existe d'ordinaire une raie brillante qui a exactement la même réfrangibilité que la raie D de la lumière solaire.

Pour étudier ces divers spectres, M. Swan a trouvé qu'aucune flamme n'était préférable à la flamme d'une lampe à gaz de Bunsen, dans laquelle le jet de gaz est entièrement mélangé à l'air à l'orifice même de combustion (1). On reconnaît dans cette flamme deux parties distinctes, un cône creux brillant, de 5 centimètres de hauteur, fortement coloré en vert bleuâtre, et une enveloppe extérieure un peu plus haute, très-diffuse et faiblement colorée. On y remarque en outre de très-nombreuses et très-vives étincelles qui paraissent dues aux corpuscules étrangers qu'entraînent soit le gaz, soit l'air. Si l'on place au-devant une fente étroite de 4 à 5 millimètres de hauteur et qu'on regarde la fente à travers un prisme, on peut étudier aisément la composition de la lumière émise par les diverses parties de la flamme. Si l'on commence par le haut, on voit d'abord un spectre assez brillant, qui s'étend, sans offrir la moindre discontinuité, dans tout l'espace compris entre les raies C et H de Fraunhofer, et qui ne contient d'autre ligne brillante que la ligne jaune dont il a été question tout à l'heure. Si l'on descend la fente à la hauteur du sommet du cône bleu-verdâtre, il apparaît quatre nouvelles raies brillantes qui deviennent de plus en plus nettes, en même temps

(1) Cette lampe se compose d'un bec pareil à ceux qui donnent une flamme en éventail, entouré d'un tube en laiton d'environ 8 centimètres de hauteur sur 1 centimètre de diamètre, qui est percé de plusieurs trous immédiatement au-dessous du bec. Le courant de gaz qui sort du bec en divergeant dans toutes les directions vient frapper obliquement contre les parois du tube et se mêle intimement avec l'air appelé par les trous. Si l'on allume ce mélange, il brûle au sommet du tube avec une flamme très-volumineuse et sans fumée.

que les espaces intermédiaires deviennent de plus en plus obscurs, lorsqu'on fait encore descendre la fente. La partie tout à fait inférieure, où l'enveloppe extérieure fait défaut, donne un système de raies brillantes si étroites et si nettement définies, qu'on pourrait s'en servir pour la mesure des indices de réfraction, aussi bien que des raies de Fraunhofer.

Ces raies ne sont pas dues à quelque circonstance accidentelle; elles sont les mêmes lorsqu'on remplace l'orifice en cuivre de la lampe de Bunsen, par un tube en fer, en verre ou en platine. Elles sont donc tout à fait caractéristiques de la flamme du gaz. Il n'en est pas de même de la raie brillante qui occupe dans le jaune la place de la raie obscure D du spectre solaire. Il est très-probable qu'elle dépend de la très-petite quantité de sel marin qu'on peut supposer contenue soit dans les poussières suspendues dans l'air, soit dans les matières combustibles elles-mêmes. On peut, en effet, lui donner une intensité extraordinaire par l'introduction d'une quantité de ce sel inappréciable aux moyens d'analyse les plus délicats. Ainsi une lame de platine, plongée un instant dans de l'eau chargée d'un cinquante-millième de son poids de sel marin, et portée ensuite dans la flamme d'une lampe de Bunsen, la colore fortement en jaune et rend très-brillante la raie dont il s'agit. On peut estimer cependant qu'il n'y a pas sur la lame un cent-millième de milligramme de sel. Quant au spectre parfaitement continu que donne la partie supérieure de la flamme, on doit le considérer comme le spectre du charbon incandescent qui donne à cette partie tout son éclat; l'absence de raies est en effet, comme M. Draper l'a montré depuis longtemps, tout à fait caractéristique du spectre des corps solides incandescents.

C'est donc uniquement dans le spectre discontinu de la partie inférieure des flammes qu'il faut chercher des caractères propres à distinguer les unes des autres les flammes des différents composés hydrocarbonés. La seule précaution

nécessaire dans ces expériences est de rendre la combustion aussi complète que possible. M. Swan y est aisément parvenu en dirigeant au milieu de la flamme un courant d'air, et il a pu ainsi étudier, en outre de la flamme du gaz à éclairage, les flammes du gaz des marais, du gaz oléfiant, de la paraffine, de l'essence de térébenthine, de l'esprit-de-bois, de l'alcool, de l'éther ordinaire, de l'éther méthylique, de la glycérine, du blanc de baleine, du camphre, de la cire, du suif et de l'huile de naphte. En comparant les spectres de toutes ces flammes au spectre de la flamme d'une lampe à gaz de Bunsen, il a constaté ce fait remarquable, que *toutes les combinaisons hydrocarbonées de la forme* $C^m H^n$ *ou de la forme* $C^m H^n O^p$ *donnent le même spectre à l'intensité près*. Cette identité n'a pas été simplement conclue d'une analogie d'aspect général, mais de la mesure des réfrangibilités des bandes brillantes séparées qui composent ces spectres. Dans le spectre des flammes les moins intenses, telles que les flammes du gaz des marais, de la glycérine ou de l'esprit-de-bois, il peut bien manquer quelques-unes des lignes les plus faibles du spectre de la lampe de Bunsen, mais toutes celles qui sont visibles sont identiques à des lignes du spectre de cette lampe. Voici d'ailleurs quelles sont ces lignes caractéristiques :

1°. La ligne jaune dont il a été question plus haut ;

2°. Un groupe de quatre lignes assez rapprochées, β, β_1, β_2, β_3 qui se trouve à peu près au milieu de l'intervalle des raies D et E du spectre solaire ;

3°. Deux raies γ et γ_1, qui suivent presque immédiatement la raie *b* de Fraunhofer ;

4°. Quatre raies assez rapprochées, δ, δ_1, δ_2, δ_3, qui se trouvent environ au tiers de l'intervalle entre les raies F et G ;

5°. Enfin deux raies ε et ζ, dont l'une précède et l'autre suit d'assez près la raie G de Fraunhofer.

Dans le spectre d'un prisme de flint de 60° 0' 16" d'angle réfringent, placé dans la position du minimum de dévia-

tion, les déviations de ces bandes brillantes ont été :

β	48°.32′. 7″
β_1	48.35 12
β_2	48.37.50
β_3	48.40.10
γ	49. 3.34
γ_1	49. 6.23
δ	49.41.58
δ_1	49.44. 8
δ_2	49.46.37
δ_3	49.48.41
ε	50.27.54
ζ	50.35.33

Dans le spectre de la lumière solaire donné par le même prisme, les déviations des raies de Fraunhofer étaient les suivantes :

A	47°.20′.24″
a	47.29.59
B	47.39.51
C	47.50.12
D	48.18.13
E	48.55.25
b	49. 1.45
F	49.29.15
G	50.35. 4
H	51.34.44

Mémoire sur le spectre de la lumière électrique; par M. van der Willigen (1).

On doit à M. Masson d'avoir démontré qu'il y a dans le spectre de la lumière électrique un certain nombre de raies

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CVI, page 610 et tome CVII, page 473; avril et juillet 1859.

brillantes qui s'observent toujours, quel que soit le métal des électrodes, et d'autres qui sont au contraire caractéristiques de chaque métal particulier (1). M. Angström a fait voir de plus que les raies qui ne dépendent pas de la nature des électrodes, dépendent, au contraire, de la nature du gaz dans lequel se produit la lumière électrique (2). C'est cette influence du gaz que M. van der Willigen s'est particulièrement proposé d'étudier.

La lumière électrique étudiée par M. van der Willigen était produite par les décharges se succédant à de très-courts intervalles d'une bouteille de Leyde chargée à l'aide d'un puissant appareil inducteur de Ruhmkorff, suivant le procédé de M. Grove. La succession très-rapide des décharges donnait la sensation d'une lumière continue. Cette lumière, reçue sur une fente étroite, était analysée par un excellent prisme équilatéral en flint, taillé par Merz, et les déviations des diverses raies brillantes étaient mesurées à l'aide d'un goniomètre de Babinet, qui donnait seulement les minutes. Les électrodes étaient deux fils métalliques de diverse nature, d'environ un millimètre de diamètre, placés à l'intérieur d'un récipient où l'on pouvait faire le vide ou introduire des gaz à volonté, et disposés dans des boîtes à cuirs de telle manière, qu'on pût faire varier comme on le voulait la distance de leurs extrémités. Dans les expériences sur le chlore on se servait d'un récipient plus simple, entièrement en verre, sans boîtes à cuir ni garnitures de cuivre.

Si les extrémités des fils métalliques servant d'électrodes sont très-rapprochées, les raies brillantes dues à l'influence de l'air ou des gaz disparaissent presque complétement et il ne reste que les raies caractéristiques du métal. Si l'on augmente peu à peu la distance des fils, ces dernières raies

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXI, page 295.
(2) *Poggendorff's Annalen*, tome XCIV, page 144.

tendent à disparaître et les premières deviennent de plus en plus sensibles. Avec des électrodes en platine dans l'air atmosphérique on n'observe que les raies propres à l'air et tout au plus deux raies très-difficiles à apercevoir, qu'on peut regarder comme caractéristiques du platine. Des électrodes en fer ou en coke, lorsque leur distance est un peu grande, donnent également un spectre qui ne contient à peu près aucune raie due à l'influence de ces électrodes.

Si l'on emploie pour électrodes des fils trop fins, le fil négatif ne tarde pas à s'échauffer beaucoup, particulièrement quand on opère dans l'air raréfié; l'échauffement du fil se communiquant à l'air, le passage de l'électricité devient plus facile et les étincelles font bientôt place à une aigrette. En même temps l'aspect du spectre change complétement.

Si les électrodes sont humides, le spectre semble couvert d'une sorte de gaze transparente, mais on voit en même temps apparaître deux raies nouvelles qui sont au nombre des raies caractéristiques de l'hydrogène.

Enfin dans la plupart des expériences on voit se manifester la raie brillante jaune correspondante à la raie obscure D du spectre solaire et que les expériences de M. Svan ont démontré être caractéristique du chlorure de sodium. L'humidité des électrodes est très-favorable à la production de cette raie, sans doute à cause du sel marin qui se trouve toujours dans l'eau en quantité plus ou moins appréciable.

Les tableaux suivants contiennent les résultats des observations de M. van der Willigen sur les raies propres aux divers gaz. On y trouve indiquées les déviations de ces diverses raies produites par le prisme des expériences dans la position du minimum de déviation et une appréciation de leur intensité et de leur netteté. Dans la colonne des intensités le chiffre 1 désigne l'intensité des plus faibles raies qu'on puisse apercevoir; les autres chiffres désignent les intensités relatives des autres raies, telles qu'elles résultent

d'une simple estimation sans mesure précise. Dans la colonne marquée *netteté*, la lettre *a* désigne les raies les plus fines, les lettres *b*, *c*, *d*, etc., correspondent à des largeurs croissantes; à partir de *e* ces lettres indiquent des raies qui ne sont pas nettement définies et se fondent peu à peu avec les parties voisines et moins brillantes du spectre.

Air atmosphérique.

Numéro des raies (1).	Couleur.	Déviation.	Intensité.	Netteté.
1	Rouge	49° 30′	1	*b*
2	»	33	3	*c*
3	»	37	2	*b*
4	»	51	2	*c*
5	Orangé	50° 1,5	4	*c*
N	»	5	»	*a*
6	Vert	16	3	*a*
7	»	18,5	5	*c*
8	»	28,4	2	*c*
9	»	30	1	*b*
10	»	31,5	1	*b*
11	»	33,5	1	*b*
12	»	43,5	2	*c*
13	»	56	3	*c*
14	»	51° 6,5	3	*a*
15	»	11	5	*c*
16	Vert-bleuâtre	17	1	*e*
17	»	26,5	1	*e*
18	»	32	2	*b*
19	»	33	2	*b*
20	»	35	2	*b*
21	Bleu	44	2	*e*
22	»	48	1	*f*
23	»	52	3	*b*

(1) La lettre N dans cette colonne indique la raie caractéristique du chlorure de sodium.

Numéro des raies.	Couleur.	Déviation.	Intensité.	Netteté.
24	Bleu	53	3	*b*
25	»	55	3	*b*
26	»	58	2	*f*
27	»	52° 7,5	1	*f*
28	»	10,5	1	*f*
29	»	22	2	*d*
30	»	25	1	*c*
31	»	28	2	*d*
32	Violet	33	1	*f*
33	»	37	2	*d*
34	»	41,5	1	*c*
35	»	54	1	*d*
36	»	57,5	2	*f*
37	»	53° 9	1	*f*
38	»	26	1	*d*
39	»	32	1	*d*
40	»	40	1	*d*
41	»	51	1	*d*

La *fig.* 1, page 375, représente le spectre de l'air atmosphérique.

Ces observations s'accordent d'une manière remarquable avec celles de M. Angström. La seule différence est que M. Angström indique les raies 7 et 15 comme doubles, tandis que M. van der Willigen attribue ce caractère aux raies 5 et 7 (1).

Dans les tableaux relatifs aux gaz, la colonne des numéros ne contient d'indications que pour les raies qui paraissent identiques à une des raies du spectre de l'air atmosphérique, et ces indications sont les numéros de ces raies dans le spectre dont il s'agit. Les gaz employés par M. van der

(1) Dans les descriptions de M. van der Willigen le vert vient immédiatement après l'orangé. On sait que telle est l'apparence ordinaire des *spectres d'une faible intensité.* (V.)

Willigen n'étant pas d'une pureté absolue, il est très-probable que ces raies tiennent à la présence d'une petite quantité d'air. Ce sont, en effet, toujours les raies les plus brillantes du spectre de l'air et leur éclat paraît diminuer à mesure qu'on fait usage d'un gaz plus pur.

Acide carbonique.

Numéro des raies.	Couleur.	Déviation.	Intensité.	Netteté.
2	Rouge	49° 33′	2	*c*
4	»	51,5	»	*c*
5	Orangé	50° 1,5	»	*c*
N	»	5	»	»
7	Vert	18,5	»	»
»	»	57,5	4	*f*
15	»	51° 11	»	»
»	Vert-bleuâtre	19,2	2	*c*
»	»	23	1	*f*
»	Bleu	43,5	3	*d*
»	»	54,5	4	*h*
»	»	59,5	2	*g*
»	»	52° 26	3	*d*
»	Violet	36,5	4	*f*
»	»	52	2	*h*

Oxygène.

Numéro des raies.	Couleur.	Déviation.	Intensité.	Netteté.
2	Rouge	49° 32,5	3	*c*
4	»	51	4	*c*
5	Orangé	50° 1,5	»	*c*
7	Vert	18,5	»	*c*
15	»	51° 11,5	»	*c*
»	Vert-bleuâtre	20	2	*d*
»	»	26,5	2	*f*
»	Bleu	46,5	1	*h*
»	»	55,5	2	*h*
»	»	58,5	2	»
»	»	52° 27,5	2	*d*
»	Violet	41,5	2	*h*

Hydrogène.

Numéro des raies.	Couleur.	Déviation.	Intensité.	Netteté.
2	Rouge	49° 33,5	5	c
5	Orangé	50° 1,5	1	c
»	Vert-bleuâtre	51° 27	4	f
»	Bleu	52° 30,5	2	k

Chlore.

Numéro des raies.	Couleur.	Déviation.	Intensité.	Netteté.
»	Rouge	49° 23	»	»
2	»	33	3	c
4	»	51,5	2	c
5	Orangé	50° 1,5	»	c
N	»	5	»	a
7	Vert	18,5	»	c
»	»	31,5	4	a
»	»	33	4	a
»	»	35	5	a
»	»	37	4	b
»	»	52,25	5	b
13	»	56	»	c
»	»	51° 1,25	3	b
»	»	4	3	b
15	»	11	»	c
»	Vert-bleuâtre	19,5	3	c
»	»	22	4	d
»	»	30,75	4	a
»	»	32,25	4	a
»	»	34,75	5	a

Protoxyde d'azote.

Spectre identique à celui de l'air.

Bioxyde d'azote.

Spectre identique à celui de l'air.

Les expériences sur l'acide carbonique, l'oxygène et l'hydrogène s'accordent entièrement avec celles de M. Angström sur les mêmes gaz (1).

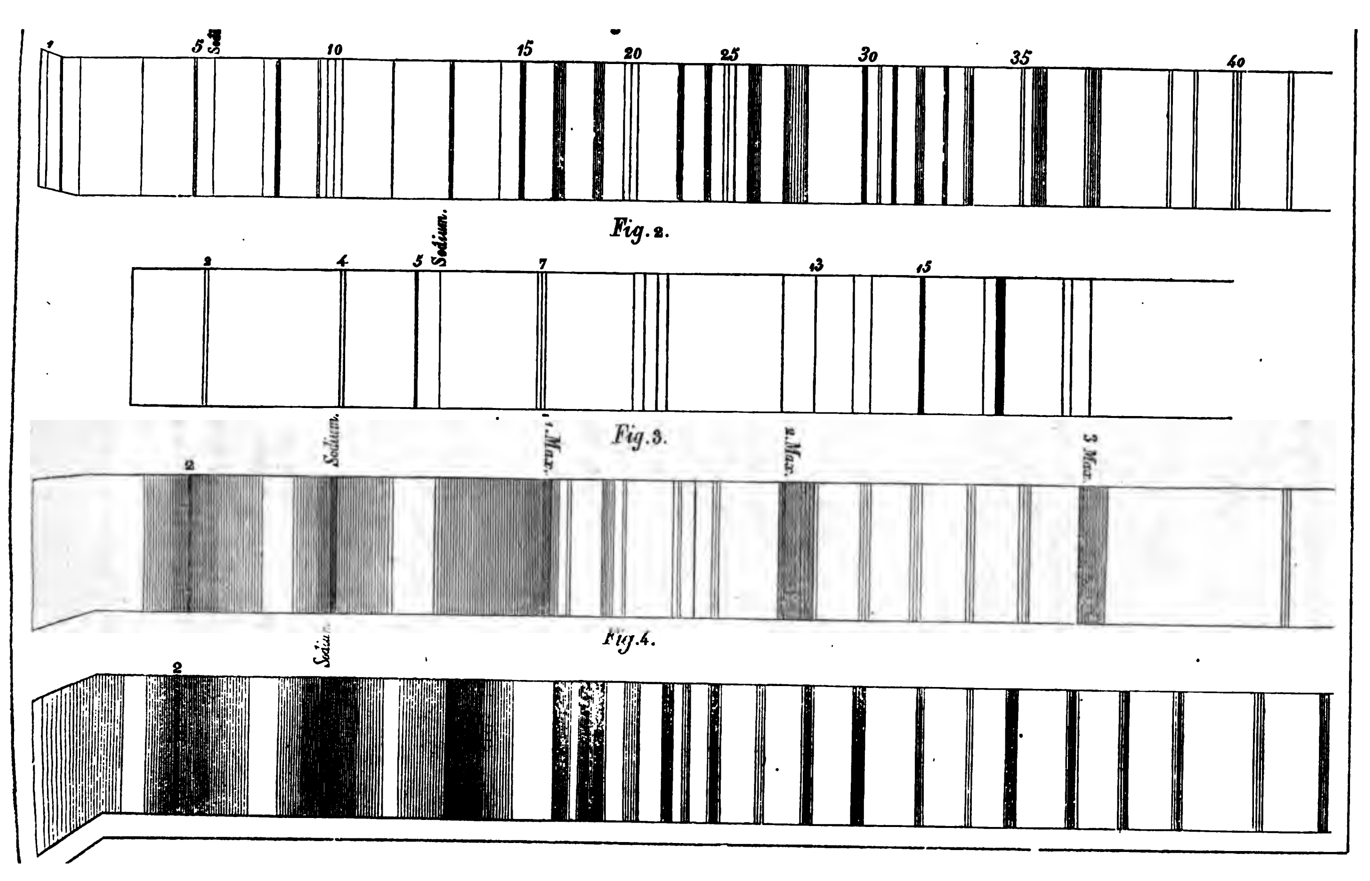
La *fig.* 2, page 375, représente le spectre du chlore.

Si un gaz contient une petite quantité d'air, les principales raies propres à l'air se montrent toujours. On peut conclure de là que la composition de la lumière électrique est indépendante de la densité du gaz, pourvu que la décharge se fasse toujours sous forme d'étincelle. Mais si en raréfiant l'air par la machine pneumatique on remplace l'étincelle par une aigrette, les phénomènes sont entièrement changés. On peut, dans ce cas, obtenir deux spectres tout à fait différents, suivant qu'on analyse la lumière de l'auréole qui environne le fil négatif ou celle du point brillant qui se montre à l'extrémité du fil positif, et ces deux spectres n'ont point de rapport avec le spectre de l'étincelle proprement dite. Ils ne sont pas composés de raies brillantes nettement définies, mais de larges bandes alternativement obscures et brillantes, qui passent insensiblement les unes dans les autres et qui sont à peu près équidistantes, de manière que leur aspect rappelle celui des spectres qu'on obtient lorsqu'on analyse la lumière produite par deux faisceaux interférents dont la différence de marche est considérable. Aussi croyons-nous inutile de rapporter les données numériques des expériences de M. van der Willigen, et nous bornerons-nous à reproduire les deux figures dont son Mémoire est accompagné. La *fig.* 3, page 375, représente le spectre de la lumière négative, et la *fig.* 4, page 375, celui de la lumière positive.

Il suffira d'ajouter que $\frac{3}{4}$ de millimètre sur ces figures ré-

---

(1) M. van der Willigen pense que l'hydrogène contenant des traces d'air, il a pu se former un peu d'eau sous l'influence de l'étincelle électrique. Les deux premiers maxima sont peut-être dus à la vapeur de cette eau plutôt qu'à l'hydrogène lui-même, car ils tendent à se produire dans toutes les expériences où les électrodes sont humides, quel que soit le gaz employé.



1
5
10
15
20
25
30
35
40
Fig. 2.
Sodium.
2
4
5
7
13
15
Fig. 3.
2
Sodium.
1. Max.
2. Max.
3 Max.
Fig. 4.
Sodium.
2

pondent à 1 minute de déviation, et que la raie N, qui est la raie caractéristique du sodium, a une déviation de 50° 5′.

On peut remarquer que les maxima qui s'observent dans ces deux spectres forment en quelque sorte deux séries, qui existent simultanément dans les deux spectres, mais avec des intensités inégales, les maxima d'une série étant brillants dans le spectre positif, faibles dans le spectre négatif, tandis que l'inverse a lieu pour les maxima de l'autre série.

Dans une seconde recherche, M. van der Willigen a particulièrement étudié le spectre de la lumière électrique produite entre deux pointes de coke ou deux pointes de charbon ordinaire très-rapprochées. Le spectre ne présente plus d'une manière sensible les raies brillantes caractéristiques de l'air atmosphérique et doit être considéré comme propre à la matière des électrodes. Dans l'un et dans l'autre cas le spectre a été le même, et ce qu'il y a de remarquable, identique au spectre de la flamme des combinaisons hydrocarburées. Il contient seulement trois raies brillantes qui manquent dans le spectre des flammes hydrocarburées, mais qui ne sont autre chose que les trois raies caractéristiques du spectre de la chaux incandescente. La présence de ces trois raies s'explique facilement par l'existence du carbonate de chaux dans tous les charbons d'origine minérale ou végétale.

Note sur la flexion; par M. Wiedemann (1).

Les phénomènes de la flexion présentent avec les phénomènes de l'aimantation la même analogie que ceux de la

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CVII, page 439; juillet 1859.

torsion, ainsi que M. Wiedemann l'avait annoncé dans son Mémoire sur la torsion (1).

On mesure d'ordinaire la flexion d'une barre élastique fixée à une extrémité par le déplacement de l'extrémité libre sous l'action d'une force donnée agissant à cette extrémité. Ce déplacement, qui est connu sous le nom de *flèche* de la flexion, est, comme on sait, proportionnel à la force fléchissante, tant que cette force n'est pas trop grande. Toutefois on ne peut mesurer ainsi que la flexion *temporaire* qui a lieu, tandis que la force agit sur la barre. Pour mesurer avec exactitude la très-faible flexion *permanente* qui peut subsister après que la force a cessé d'agir, un procédé plus délicat est nécessaire. M. Wiedemann a fait usage, comme dans le cas des torsions, d'un miroir fixé à l'extrémité de la barre perpendiculairement à son axe, et d'une règle divisée dont l'image était réfléchie par le miroir. On mesurait ainsi directement la tangente de l'angle formé par le dernier élément de l'axe de la barre avec sa direction primitive, et il est facile de déduire de la théorie de l'élasticité que, dans le cas des petites flexions, cette tangente et la flèche de flexion sont proportionnelles. Un index mobile sur une échelle divisée mesurait d'ailleurs les flexions temporaires. L'extrémité fixe de la barre était maintenue entre deux fortes plaques de laiton, et l'extrémité libre était infléchie dans le sens horizontal par l'action d'un poids transmise à l'aide d'une poulie, de façon qu'on pouvait à volonté infléchir la barre dans les deux sens opposés, sans que les résultats fussent troublés par l'action de la pesanteur.

M. Wiedemann résume comme il suit les résultats de ses expériences :

I. Si un barreau récemment recuit est infléchi pour la première fois par des poids croissants, ses flexions *temporaires* croissent plus rapidement que les poids.

---

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LIII, page 379.

II. Il existe toujours une tension *permanente* qui subsiste après que le poids fléchisseur a cessé d'agir et qui croît *beaucoup plus vite* que le poids fléchisseur.

III. Si un barreau infléchi dans un sens est fléchi dans le sens opposé par des forces contraires, il se produit une diminution de la flexion permanente qui croît *un peu plus lentement* que les poids *défléchisseurs*. La déflexion complète est produite par une force notablement moindre que celle qui a produit la première inflexion permanente.

IV. Si, après une première flexion et une première déflexion, un barreau est à diverses reprises fléchi et défléchi, les flexions temporaires ou permanentes suivent une loi moins rapide d'accroissement et tendent à devenir proportionnelles aux poids fléchisseurs.

V. Si un barreau a été fréquemment fléchi et défléchi par des poids contenus entre de certaines limites, de façon que les mêmes forces, comprises entre ces limites, produisent toujours les mêmes flexions, soumis à l'action d'une force non comprise entre ces limites, le barreau se comporte comme s'il n'avait jamais été fléchi ni défléchi.

VI. Il est évident que si un barreau fléchi a été complétement défléchi par un poids P, l'application ultérieure de ce poids ne peut produire aucune flexion contraire à la flexion primitive. Mais il peut produire une flexion permanente de même sens que la flexion primitive.

VII. Si un barreau qui a subi une flexion permanente A (laquelle peut être nulle) est soumis à une force F qui élève la flexion permanente à B, puis à l'action d'une force contraire qui réduise la flexion permanente à la valeur C, comprise entre A et B, il faut faire agir la force F tout entière pour reproduire la flexion B.

VIII. Si un barreau est ébranlé tandis qu'il est soumis à l'action d'un poids fléchisseur, sa flexion temporaire augmente; s'il est ébranlé après que l'action du poids a cessé, sa flexion permanente diminue. Mais un barreau successive-

ment fléchi et défléchi reprend par l'effet des ébranlements une certaine partie de la flexion primitive.

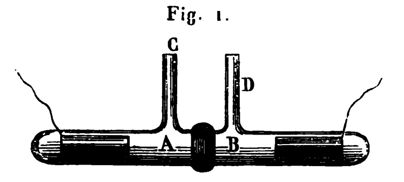
L'analogie de ces lois avec les lois de l'aimantation et de la torsion établies par M. Wiedemann n'a pas besoin d'être indiquée. Quant à l'influence de la chaleur, il est difficile de la constater. Il en est de même de l'influence réciproque de l'aimantation et de la flexion, la flexion d'un barreau aimanté ayant pour effet de changer la situation de ses pôles et, par conséquent, l'action exercée sur un autre barreau aimanté placé à distance.

Mémoire sur une nouvelle espèce de courants électriques; par M. Quincke (1).

Lorsqu'on fait passer un courant d'eau pure à travers une paroi poreuse, il se développe un courant. Tel est le nouveau mode de production de l'électricité que M. Quincke a découvert et qu'il a établi par les expériences suivantes :

Soient deux tubes de verre fermés, A et B, *fig.* 1, présen-

Fig. 1.



tant latéralement deux appendices C et D et contenant dans leur intérieur deux lames de platine soudées à des fils de platine qui sortent des tubes. On les fixe avec de la gomme-laque des deux côtés d'une plaque d'argile cuite, on les remplit d'eau et on aspire par l'un des appendices C ou D.

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CVII, page 1. — Les principaux résultats contenus dans ce Mémoire ont été communiqués par M. Magnus à l'Académie de Berlin, dans la séance du 28 octobre 1858.

Au même instant il se produit un courant électrique faible qu'il convient d'observer avec les galvanomètres de 30000 à 35000 tours destinés aux expériences d'électricité animale, et qui a la même direction que le courant d'eau par lequel la paroi poreuse est traversée.

On peut simplement aspirer avec la bouche pour déterminer le passage d'un courant d'eau à travers la paroi d'argile; mais on peut aussi faire communiquer un seul des tubes latéraux C et D avec un réservoir d'air comprimé. On peut ainsi faire varier la grandeur de la pression sous laquelle l'écoulement a lieu depuis un tiers d'atmosphère jusqu'à quatre atmosphères, sans que la direction du courant électrique soit changée.

La direction du courant électrique ne change pas non plus lorsqu'on remplace l'argile cuite par d'autres substances poreuses, telles que la soie ou la toile, ou par des poudres de matières très-variées contenues dans des tubes de verre fermés à leurs extrémités par des pièces de soie. M. Quincke a expérimenté de la sorte sur l'ivoire, le verre, le sable, le bois de tilleul, de chêne et de sapin, le soufre, le talc, le graphite, le charbon des piles de Bunsen, le fer et le platine.

Si on ajoute à l'eau une petite quantité d'un acide, d'un alcali ou d'une dissolution saline, on diminue l'intensité du courant et on finit même bientôt par le faire disparaître entièrement. L'addition d'une petite quantité d'alcool ou d'eau de savon augmente au contraire cette intensité. L'essence de térébenthine diminue l'intensité dans un rapport très-considérable, probablement en se logeant dans les pores de la paroi poreuse.

Toutes ces expériences exigent des lames de platine parfaitement identiques, et incapables en conséquence de produire un courant par leur immersion simultanée dans l'eau distillée. Si ces plaques ne sont pas parfaitement identiques, on peut corriger ce défaut en dirigeant dans l'appareil un

courant égal et contraire à celui que produit leur immersion
Le courant auxiliaire s'obtient d'ailleurs aisément au degré d'intensité convenable en effectuant une dérivation entre deux points très-rapprochés du circuit d'un élément de Daniell.

Aussitôt que le courant liquide s'arrête, le courant électrique s'arrête également et il est immédiatement remplacé par un courant de direction contraire, dû à la polarisation des lames de platine.

Ces expériences semblent au premier abord offrir quelque analogie avec l'expérience connue de M. Becquerel père, sur la production d'électricité qui accompagne l'immersion de l'éponge de platine dans divers liquides. Mais, comme la direction du courant observé par M. Becquerel dépend de la nature du liquide employé, tandis que la direction du courant observé par M. Quincke en est indépendante, il est évident, sans qu'il soit besoin d'une discussion ultérieure, que les deux ordres de phénomènes sont essentiellement différents.

Ces courants ne sont pas dus simplement à la différence des pressions exercées des deux parts de la paroi poreuse, deux masses d'eau soumises à des pressions inégales se comportant comme deux liquides différents. Ils disparaissent en effet si l'on remplace la paroi poreuse par une plaque métallique et qu'on exerce sur le liquide situé d'un côté de la plaque la même pression que précédemment.

Ce ne sont pas non plus des courants thermo-électriques, car il est impossible, avec les appareils les plus sensibles, de constater la moindre différence de température entre les deux faces de la plaque poreuse pendant que l'écoulement a lieu, et il est d'autre part facile de s'assurer que, pour donner lieu à un courant thermo-électrique sensible, il faut établir une différence de température considérable entre deux masses d'eau séparées par une paroi poreuse.

On doit donc considérer, au moins provisoirement, les

courants dont il s'agit comme constituant une classe de courants distincte, et il ne reste qu'à chercher l'influence que les conditions où ils se produisent exercent sur leur intensité. M. Quincke ne s'est occupé que des courants produits par l'eau distillée.

Il a d'abord reconnu que la quantité d'eau transportée et l'intensité du courant sont proportionnelles à la pression qui produit l'écoulement de l'eau. Cette loi a été établie par des expériences où l'on n'a donné au courant qu'une très-faible intensité et une très-faible durée, afin d'éviter autant que possible l'effet perturbateur de la polarisation des lames de platine. Il a donc été nécessaire de faire usage d'un galvanomètre d'une très-grande sensibilité. M. Quincke s'est servi d'un galvanomètre de 10000 tours seulement, mais il en a mesuré les déviations par l'observation de l'image d'une règle divisée, réfléchie par un miroir mobile avec le système astatique du galvanomètre.

Pour déterminer l'influence des dimensions de la paroi poreuse, M. Quincke a déterminé par la méthode de Poggendorff (1), la force électromotrice développée dans des appareils où la paroi poreuse avait des dimensions différentes, mais où l'on exerçait la même pression. Il a reconnu ainsi que ni l'épaisseur, ni la section de la paroi poreuse n'influent sur la grandeur de la force électromotrice; ce qui

---

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VII, page 87.— La méthode de M. Poggendorff exige l'emploi d'un rhéostat; et celui dont M. Quincke a fait usage nous paraît mériter d'être sommairement décrit. Il se compose de deux fils de platine extrêmement fins, tendus l'un à côté de l'autre sans se toucher en aucun point, à l'intérieur d'un tube de verre de $2^{mm},5$ de diamètre intérieur. On fait communiquer les extrémités voisines des deux fils avec le circuit sur lequel on expérimente et on introduit dans le tube une petite gouttelette de mercure qui établit, au point où elle se trouve, une communication parfaite entre les deux fils de platine.

Il suffit de déplacer cette goutte pour introduire dans le circuit telle longueur que l'on voudra de ces deux fils, et on obtient ce déplacement de la manière la plus commode en aspirant l'air à l'une des extrémités du tube, par l'intermédiaire d'un tube auxiliaire en caoutchouc.

ne veut pas dire que l'intensité du courant soit indépendante de ces conditions, car la résistance de la paroi augmente évidemment quand son épaisseur augmente ou quand sa section diminue.

La force électromotrice dont il s'agit est d'ailleurs sensiblement égale aux $\frac{37}{100}$ de celle d'un élément de Daniell, lorsque l'écoulement de l'eau se produit sous la pression d'une atmosphère. C'est donc en définitive une force électromotrice assez grande, et l'extrême faiblesse des courants observés ne vient que de l'imparfaite conductibilité de l'eau distillée. Il est possible d'augmenter beaucoup l'intensité des courants en donnant à l'appareil moins de résistance, par exemple en prenant pour diaphragme un cylindre poreux et disposant les deux lames de platine par rapport à ce diaphragme comme le zinc et le charbon d'un élément de Bunsen.

Le développement complet de la force électromotrice se fait avec une extrême rapidité, en un temps très-court par rapport à la durée d'une excursion de l'aiguille d'un galvanomètre. Elle disparaît tout aussi vite à l'instant où cesse le courant d'eau. M. Quincke s'en est assuré à l'aide de la grenouille galvanoscopique. Il a obtenu en effet sensiblement les mêmes commotions, soit en faisant passer dans le nerf crural de la grenouille le courant déjà établi d'un de ses appareils à diaphragme poreux, soit en introduisant le nerf dans le circuit avant de faire passer un courant d'eau distillée à travers le diaphragme poreux et déterminant ensuite la production de ce courant. Il suit de là que dans les deux cas le courant électrique a dû mettre sensiblement le même temps à s'établir avec son intensité définitive dans le nerf de la grenouille. Donc le temps nécessaire au développement complet du courant électrique sous l'influence du courant liquide est sensiblement égal au temps très-court qui est nécessaire pour faire arriver, à l'aide d'un commu-

tateur, dans le nerf de la grenouille, le courant déjà établi (1). Les expériences dans lesquelles on a comparé l'effet d'une interruption du courant électrique déjà établi avec l'effet d'une interruption du courant liquide conduisent au même résultat.

M. Quincke fait remarquer en terminant que les phénomènes ne peuvent s'expliquer par un frottement de l'eau contre le diaphragme, qui électriserait l'eau et le diaphragme en sens contraire. La principale raison qu'il en donne, c'est que les deux électricités contraires séparées sur le diaphragme et sur l'eau devraient se recombiner directement, au moins en partie, au lieu de se recombiner totalement à travers le circuit. Il suit de là que la force électromotrice développée devrait diminuer quand, en augmentant la distance des lames de platine au diaphragme, on rendrait plus difficile la recomposition à travers le circuit. Cette conclusion est contraire à l'expérience.

---

(1) *Voyez* sur la loi de l'irritation électrique des nerfs la note de M. du Bois-Reymond publiée dans ces *Annales*, 3e série, tome XXX, page 178.

SUR LES HYPOTHÈSES RELATIVES A L'ÉTHER LUMINEUX

Et sur une expérience qui paraît démontrer que le mouvement des corps change la vitesse avec laquelle la lumière se propage dans leur intérieur ;

PAR M. H. FIZEAU.

Présenté à l'Académie des Sciences dans sa séance du 29 septembre 1851.

Plusieurs théories ont été proposées, pour rendre compte du phénomène de l'aberration de la lumière, dans le système des ondulations. Fresnel d'abord, et plus récemment MM. Doppler, Stokes, Challis et plusieurs autres, ont publié des travaux importants sur ce sujet; mais il ne paraît pas qu'aucune des théories proposées ait reçu l'assentiment complet des physiciens. En l'absence de notions certaines sur les propriétés de l'éther lumineux et sur ses rapports avec la matière pondérable, il a fallu faire des hypothèses, et parmi celles qui ont été proposées, il en est de plus ou moins probables, mais aucune qui puisse être considérée comme démontrée.

Ces hypothèses peuvent se réduire à trois principales, et se rapportent à l'état dans lequel on doit considérer l'éther qui existe dans l'intérieur d'un corps transparent.

Ou l'éther est adhérent et comme fixé aux molécules du corps, et partage par conséquent les mouvements qui peuvent être imprimés à ce corps.

Ou bien l'éther est libre et indépendant, et n'est pas entraîné par le corps dans ses mouvements.

Ou enfin, par une troisième supposition qui participe de l'une et de l'autre, une portion seulement de l'éther serait

libre, l'autre portion serait fixée aux molécules du corps et partagerait seule ses mouvements.

Cette dernière hypothèse, que l'on doit à Fresnel, a été conçue dans le but de satisfaire à la fois au phénomène de l'aberration, et à une expérience célèbre de M. Arago, par laquelle il avait été démontré que le mouvement de la terre est sans influence sur la valeur de la réfraction que la lumière des étoiles subit dans un prisme. Ces deux phénomènes s'expliquaient ainsi avec une admirable précision; mais soit que la conception mécanique de Fresnel ait paru trop extraordinaire pour être admise sans des preuves plus directes, soit qu'il ait paru possible de satisfaire également aux phénomènes observés, par l'une des deux autres hypothèses, soit enfin, comme quelques physiciens l'ont pensé, que certaines conséquences de cette théorie aient paru contraires à l'expérience, il est certain que l'hypothèse de Fresnel n'est pas regardée aujourd'hui comme une vérité démontrée, et que les rapports de l'éther avec la matière pondérable sont encore considérés généralement comme incertains et très-obscurs.

Les considérations suivantes m'ont conduit à tenter une expérience, dont le résultat me paraît devoir éclairer cette question.

On peut remarquer que dans les trois hypothèses que l'on vient de rapporter, si le corps est supposé en mouvement, la vitesse avec laquelle la lumière le traversera, pourra devenir différente de ce qu'elle serait dans l'état de repos, et pour chacune de ces hypothèses, l'influence du mouvement sur la vitesse de la lumière sera différente.

Ainsi, si l'on suppose que l'éther est entraîné avec le corps dans son mouvement, la vitesse de la lumière devra être augmentée de toute la vitesse du corps, le rayon étant supposé dirigé dans le sens du mouvement.

Si l'éther est supposé libre, la vitesse de la lumière ne sera nullement altérée.

Enfin si une partie seulement de l'éther est entraînée, la

vitesse de la lumière sera augmentée, mais d'une fraction seulement de la vitesse du corps et non pas de la totalité comme dans la première hypothèse. Cette conséquence n'est pas aussi évidente que les deux précédentes, mais Fresnel a fait voir qu'elle peut être appuyée sur des considérations mécaniques très-probables.

Ainsi, en supposant que l'on puisse constater exactement, quelle est la vitesse de la lumière dans un corps à l'état de repos, et lorsqu'il est en mouvement; on aura un résultat conforme à la première hypothèse, si la vitesse correspondante à l'état de repos, se trouve augmentée par l'effet du mouvement, de toute la vitesse du corps.

Si la vitesse est la même dans les deux cas, la seconde hypothèse sera satisfaite.

Si la vitesse correspondante à l'état de repos n'est augmentée que d'une fraction de la vitesse du corps, le résultat sera d'accord avec la troisième hypothèse.

Il est vrai que la lumière se propage avec une vitesse si grande, par rapport à celles que nous pouvons communiquer aux corps, que le changement de vitesse qui peut avoir lieu pour la lumière, est généralement trop faible pour être observable. Cependant il m'a paru possible, en réunissant les circonstances les plus favorables, de soumettre à une épreuve décisive deux milieux, l'air et l'eau, qui à cause de la mobilité de leurs parties, peuvent être facilement animés de grandes vitesses.

On doit à M. Arago une méthode d'observation, fondée sur les interférences, et qui est propre à mettre en évidence les plus petites variations dans les indices de réfraction des corps. MM. Arago et Fresnel ont montré la sensibilité extraordinaire de ce procédé, par plusieurs observations très-délicates, telles que celle de la différence de réfraction qui existe entre l'air sec et l'air humide.

Un mode d'observation fondé sur ce principe, m'a paru le seul qui permît de mettre en évidence les changements de

vitesse dus au mouvement. Il consiste à produire des franges d'interférence avec deux rayons de lumière, après leur passage à travers deux tubes parallèles, dans lesquels de l'air ou de l'eau peut s'écouler avec une grande vitesse et dans des directions opposées. Le but spécial que je me proposais d'atteindre a nécessité plusieurs dispositions nouvelles que je vais indiquer.

Relativement à l'intensité de la lumière, on devait rencontrer des difficultés assez grandes. Les tubes, qui étaient en verre et d'un diamètre intérieur de $5^{mm},3$, devaient être parcourus par la lumière dans leur centre et non près des bords ; les deux fentes devaient donc être beaucoup plus éloignées qu'elles ne le sont d'ordinaire, et par suite l'intensité de la lumière eût été trop faible dans le point où les franges prennent naissance.

On a fait disparaître cet inconvénient en plaçant une lentille convergente derrière les deux fentes : on observait alors les franges au point de concours des deux rayons, où l'intensité de la lumière est très-considérable.

La longueur des tubes étant assez grande, $1^{m},487$, il était à craindre, que quelque différence de température ou de pression entre les deux tubes, donnât naissance à un déplacement considérable des franges, lequel aurait pu masquer complétement le déplacement dû au mouvement.

Cette difficulté a été évitée, en faisant revenir les deux rayons vers les tubes, au moyen d'une lunette portant un miroir à son foyer. De cette manière chaque rayon est obligé de traverser successivement les deux tubes, de sorte que les deux rayons ayant fait exactement le même trajet, mais en sens opposé, il en résulte que l'effet d'une différence de pression ou de température est nécessairement compensé. Je me suis assuré par plusieurs épreuves que la compensation est en effet complète, et quelque changement que l'on apporte à la densité ou à la température du milieu dans un seul des tubes, les franges conservent exactement

la même position. Dans cette disposition, les franges devaient être observées au point de départ même des rayons; la lumière solaire était admise latéralement et dirigée vers les tubes par une réflexion sur une glace transparente; après leur double trajet à travers les tubes, les rayons revenaient interférer un peu au delà de la glace qu'ils traversaient, et c'est là que l'on observait les franges, au moyen d'un oculaire portant des divisions.

Le double trajet des rayons, avait en outre l'avantage d'augmenter l'effet probable du mouvement; cet effet devait être ainsi le même que si les tubes avaient eu une longueur double.

Cette disposition permet aussi d'employer un moyen très-simple, pour rendre les franges plus larges qu'elles ne devaient l'être, avec la distance qui séparait les deux fentes (cette distance était de 9 millimètres). Ce moyen consiste à placer devant l'une des fentes une glace très-épaisse et inclinée de manière à faire paraître les deux fentes par l'effet de la réfraction, comme si elles étaient très-voisines l'une de l'autre; les franges sont alors aussi larges, que si les fentes étaient, en réalité, aussi rapprochées qu'elles le paraissent; et non-seulement l'intensité n'en est pas sensiblement diminuée, mais on peut même l'augmenter beaucoup en donnant plus de largeur à la source de lumière. En faisant varier l'inclinaison de la glace, on peut faire varier à volonté la largeur des franges, et leur donner ainsi la dimension la plus convenable, pour observer avec précision leur déplacement.

Je vais maintenant indiquer la disposition des tubes, et de l'appareil destiné à mettre l'eau en mouvement.

Les deux tubes, juxtaposés, étaient fermés à chaque extrémité par une seule glace, fixée avec de la gomme laque, dans une position bien perpendiculaire à la direction commune. Près de chaque extrémité, un embranchement formant un coude arrondi, établissait une communication avec un tube plus large plongeant au fond d'un flacon; il y avait par con-

séquent quatre flacons, en communication avec les quatre extrémités des deux tubes.

Un flacon étant supposé plein d'eau, un tuyau de communication permettait d'y introduire de l'air comprimé, emprunté à un réservoir muni d'une pompe à air. Sous l'influence de la pression, l'eau s'élevait dans le tube, le traversait dans toute sa longueur, et se rendait dans le flacon opposé. Ce dernier pouvait recevoir à son tour de l'air comprimé, et le liquide revenait alors dans le premier flacon en parcourant le tube en sens contraire. On obtenait ainsi un courant d'eau, dont la vitesse a dépassé 7 mètres par seconde. Le même courant avait lieu simultanément dans les deux tubes, mais en sens opposé pour chacun d'eux.

L'observateur avait sous la main deux robinets fixés au réservoir à air : si c'était l'un quelconque des deux qui était ouvert, le mouvement de l'eau s'établissait à la fois dans les deux tubes; si c'était l'autre, le sens du mouvement était interverti.

Le réservoir dans lequel l'air était ordinairement comprimé à deux atmosphères, avait une capacité de 15 litres; celle des flacons était d'environ 2 litres; ils étaient divisés en volumes égaux, et la vitesse de l'eau était déduite de la durée d'écoulement de $\frac{1}{2}$ litre et de la section des tubes.

La disposition, dont je viens d'essayer de donner une idée, n'a été employée que pour faire l'expérience avec l'eau en mouvement; pour l'air elle conviendrait également avec quelques modifications; mais l'expérience avait été faite antérieurement, pour l'air en mouvement, avec un autre appareil un peu différent, dont je parlerai plus loin; et le résultat avait été tout à fait concluant.

J'avais constaté, que *le mouvement de l'air, ne produit aucun déplacement sensible dans les franges*. Je reviendrai plus loin sur ce résultat avec plus de détails.

Pour l'eau, il y a un déplacement évident.

Les franges sont déplacées vers la droite, lorsque l'eau

est chassée, en avant de l'observateur dans le tube situé à sa droite, et vers l'observateur dans le tube situé à sa gauche.

Les franges sont déplacées vers la gauche, lorsque le sens du courant dans chaque tube, a lieu dans une direction opposée à celle qui vient d'être définie.

Pendant que l'eau est en mouvement, les franges conservent une grande netteté, elles se meuvent parallèlement à elles-mêmes et sans le moindre trouble d'une quantité sensiblement proportionnelle à la vitesse de l'eau. Avec une vitesse de 2 mètres par seconde, le déplacement est déjà bien sensible, avec des vitesses de 4 à 7 mètres il est parfaitement mesurable.

Une frange occupant cinq divisions du micromètre, le déplacement a été trouvé dans une expérience, de 1,2 division vers la droite, et de 1,2 division vers la gauche, la vitesse de l'eau étant de $7^{m},059$ par seconde.

La somme des deux déplacements est de 2,4 divisions, c'est-à-dire $\frac{1}{2}$ frange sensiblement.

Je dois dire, pour prévenir une objection qui pourrait être faite, que le système des deux tubes et des flacons dans lesquels s'opérait le mouvement de l'eau, était tout à fait isolé des autres parties de l'appareil; cette précaution a été prise, afin d'éviter que la pression et le choc de l'eau, ne puissent donner lieu à quelque flexion accidentelle dans certaines parties de l'appareil, dont les mouvements auraient pu influer sur la position des franges. Je me suis assuré, en outre, que des mouvements imprimés à dessein au système des deux tubes, étaient sans influence sur la position des franges.

Après avoir constaté l'existence du phénomène, j'ai cherché à en déterminer la valeur avec toute l'exactitude qu'il était possible d'obtenir.

Afin d'éviter une cause d'erreur qui me paraissait devoir exercer une influence sur les résultats, j'ai fait varier le

grossissement des franges, la vitesse de l'eau, et même la nature des divisions du micromètre, de manière à observer des déplacements différents et dont je ne pouvais pas présumer d'avance la valeur. En effet, dans la mesure de petites quantités où l'estime devait avoir une grande part, il y avait à redouter surtout l'influence de la préoccupation ; je pense que le résultat que j'ai obtenu, doit être tout à fait à l'abri de cette cause d'erreur.

Les observations ont été faites, le plus souvent avec la vitesse de $7^m,059$ par seconde, un certain nombre avec la vitesse de $5^m,515$, quelques-unes avec la vitesse de $3^m,7$. Les valeurs observées ont été toutes ramenées à la vitesse maximum $7^m,059$ et rapportées à la largeur d'une frange prise pour unité.

	Valeurs du déplacement des franges pour une vitesse moyenne de l'eau égale à $7^m,059$ en une seconde.	Différences entre les valeurs observées et la valeur moyenne.
	0,200	— 0,030
	0,220	— 0,010
	0,240	+ 0,010
	0,167	— 0,063
	0,171	— 0,059
	0,225	— 0,005
	0,247	+ 0,017
	0,225	— 0,005
	0,214	— 0,016
	0,230	0,000
	0,224	— 0,006
	0,247	+ 0,017
	0,224	— 0,006
	0,307	+ 0,077
	0,307	+ 0,077
	0,256	+ 0,026
	0,240	+ 0,010
	0,240	+ 0,010
	0,189	— 0,041
Somme...	4,373	
Moyenne...	0,23016	

En doublant la valeur moyenne, on a 0,46, très-voisin de la moitié d'une frange, et qui représente la valeur du déplacement qui se produit, lorsqu'on vient à renverser le sens du courant dans les tubes.

On a joint aux valeurs données par l'observation, la différence entre ces valeurs et la valeur moyenne, afin de mettre en évidence les écarts de part et d'autre de la moyenne. On voit qu'ils représentent généralement une fraction insensible de la largeur d'une frange; l'écart le plus grand ne dépasse pas $\frac{1}{13}$ de frange.

Une difficulté qu'il n'a pas été possible d'éviter, permet d'expliquer ces différences; le maximum de déplacement n'avait lieu que pendant un temps assez court, et par suite les observations devaient être faites rapidement. S'il eût été possible de maintenir le courant d'eau avec une vitesse constante pendant un temps plus long, les mesures auraient été plus précises, mais cela n'a pas paru possible sans apporter à l'appareil des changements considérables; et de tels changements auraient retardé l'achèvement de ce travail, jusqu'à une époque de l'année où les expériences qui exigent l'emploi de la lumière solaire deviennent presque inexécutables.

Je vais maintenant comparer la valeur trouvée pour le déplacement des franges, avec celle qui résulterait de chacune des hypothèses en question.

Et d'abord, il suffit que les franges soient déplacées d'une quantité quelconque, par le mouvement de l'eau, pour exclure la supposition de l'éther entièrement libre et indépendant du mouvement des corps.

Il faut maintenant calculer, quel devrait être le déplacement des franges, dans la supposition où l'éther serait uni aux molécules des corps, de manière à partager leurs mouvements.

v étant la vitesse de la lumière dans le vide,

v' la vitesse de la lumière dans l'eau, à l'état de repos,

u la vitesse de l'eau supposée parallèle à la direction des rayons,

La vitesse de la lumière dans l'eau, lorsque ce liquide sera en mouvement, deviendra pour les deux rayons,

$$v' + u \quad \text{et} \quad v' - u,$$

le mouvement ayant lieu en sens opposé relativement à chacun des rayons.

Si l'on appelle Δ la différence de marche cherchée, E la longueur de la colonne d'eau traversée par les rayons, on trouve par les principes démontrés dans la théorie des interférences,

$$\Delta = E\left(\frac{v}{v' - u} - \frac{v}{v' + u}\right),$$

ou bien,

$$\Delta = 2E\frac{u}{v}\left(\frac{v^2}{v'^2 - u^2}\right).$$

u étant très-petit par rapport à v', $\left(\frac{u}{v'} = \frac{1}{33\,000\,000}\right)$, cette expression peut être réduite sans erreur sensible à la suivante :

$$2E\frac{u}{v}\,\frac{v^2}{v'^2}.$$

m étant l'indice de réfraction de l'eau $= \frac{v}{v'}$, on a la formule approchée,

$$\Delta = 2E\frac{u}{v}m^2.$$

Chaque rayon traversant deux fois les tubes, la longueur traversée E est double de la longueur réelle des tubes. En appelant L cette quantité qui est égale à $1^m,4875$, la formule précédente devient

$$\Delta = 4L.\frac{u}{v}m^2.$$

En effectuant le calcul numérique, on trouve

$$\Delta = 0^{mm},0002418.$$

Telle est la différence de marche, qui devrait exister entre les deux rayons, dans cette hypothèse.

Ce nombre se rapporte en réalité au vide, pour être rapporté à l'air il devrait être divisé par l'indice de réfraction de ce milieu; mais cet indice a une valeur si faible, que l'on peut, pour simplifier, négliger la transformation sans commettre une erreur d'une unité sur le dernier chiffre.

En divisant cette quantité par la longueur d'une ondulation, on aura la valeur du déplacement des franges, en fonction de la largeur d'une frange. En effet, pour une différence de marche de 1, 2, 3, *m* ondulations, le système des franges est déplacé de 1, 2, 3, *m* franges.

Pour la raie E, la longueur d'ondulation $\lambda = 0,000526$, ce sont les rayons qui paraissent conserver la plus grande intensité, lorsque la lumière traverse une épaisseur d'eau un peu considérable.

On trouve enfin pour le déplacement des franges,

$$\frac{\Delta}{\lambda} = 0,4597.$$

Si donc, conformément à l'hypothèse en question, l'éther était mis en mouvement avec une vitesse égale à celle de l'eau, on aurait dû dans l'expérience précédente observer un déplacement de 0,46 franges.

Or la moyenne des observations a seulement donné 0,23 et en examinant les valeurs particulières les plus élevées au-dessus de la moyenne, on voit qu'aucune d'entre elles n'approche du nombre 0,46. Je dois même ajouter que ce nombre devrait être encore plus fort par l'effet d'une petite erreur dans l'évaluation de la vitesse de l'eau, erreur dont le sens est connu, comme on le verra plus loin, mais qu'il n'a pas été possible de corriger d'une manière exacte.

Il est évident que cette hypothèse est en désaccord avec l'expérience.

On va voir au contraire que la troisième hypothèse, celle qui est due à Fresnel, conduit à une valeur du déplacement, bien peu différente du résultat de l'observation.

On sait que le phénomène ordinaire de la réfraction, est dû à ce que la lumière se propage avec moins de vitesse dans l'intérieur des corps que dans le vide. Fresnel admet que le changement de vitesse a lieu, parce que l'éther possède une densité plus grande dans l'intérieur des corps que dans le vide. Or pour deux milieux, dont l'élasticité est la même et qui ne diffèrent que par leurs densités, les carrés des vitesses de propagation sont en raison inverse des densités; on aura donc,

$$\frac{D'}{D} = \frac{v^2}{v'^2}.$$

D et D' étant les densités de l'éther, dans le vide et dans le corps, v et v' les vitesses de propagation correspondantes; par conséquent,

$$D' = D\frac{v^2}{v'^2} \quad \text{et} \quad D' - D = D\frac{v^2 - v'^2}{v'^2}.$$

Cette dernière expression donne l'excès de densité de l'éther intérieur.

Si le corps est mis en mouvement, on admet qu'une partie seulement de l'éther intérieur est entraînée, et que cette partie est celle qui constitue l'excès de sa densité sur l'éther environnant, la densité de cette partie mobile est donc D' — D. L'autre partie, qui reste immobile pendant le mouvement, a une densité égale à D.

Quelle doit être maintenant la vitesse de propagation des ondes dans un milieu ainsi constitué d'une partie en mouvement et d'une partie immobile, en supposant, pour plus de simplicité, que le corps se meuve dans le sens de la propagation des ondes?

Fresnel considère la vitesse que prend alors le centre de

gravité du système, comme s'ajoutant à la vitesse de propagation des ondes.

u étant la vitesse du corps, $u\left(\frac{D'-D}{D'}\right)$ sera la vitesse du centre de gravité du système, et, d'après ce qui précède, cette expression sera égale à

$$u\left(\frac{v^2-v'^2}{v^2}\right).$$

Telle est la quantité dont la vitesse de propagation des ondes devra être augmentée.

Ainsi la vitesse de propagation étant v' dans l'état de repos, on aura pour le mouvement

$$v'\pm u\left(\frac{v^2-v'^2}{v^2}\right).$$

Je vais maintenant calculer au moyen de cette expression, le déplacement des franges qui devait s'observer, dans l'expérience en question.

En employant les mêmes notations que précédemment, la vitesse de propagation dans l'eau en mouvement étant, pour chacun des deux rayons qui doivent interférer, l'une des valeurs exprimées par la formule précédente, la différence de marche sera

$$\Delta=E\left[\frac{v}{v'-u\left(\frac{v^2-v'^2}{v^2}\right)}-\frac{v}{v'+u\left(\frac{v^2-v'^2}{v^2}\right)}\right];$$

en effectuant les calculs et faisant quelques transformations, on trouve

$$\Delta=2E\frac{u}{v}\left[\frac{v^2-v'^2}{v'^2-u^2\left(\frac{v^2-v'^2}{v^2}\right)^2}\right].$$

Cette expression peut être simplifiée en considérant que u est très-petit par rapport a v', $\left(\frac{u}{v'}=\frac{1}{33000000}\right)$, et que le

coefficient de u^2 reste toujours plus petit que l'unité, ce qui permet de négliger sans erreur sensible le terme en u^2; m étant l'indice de réfraction, E égal à deux fois la longueur L des tubes, on a enfin la formule approchée

$$\Delta = 4\mathrm{L}\frac{u}{v}(m^2 - 1),$$

ou, en effectuant le calcul numérique, on trouve

$$\Delta = 0^{\mathrm{mm}},000\,10634.$$

C'est la différence de marche, que le mouvement de l'eau établit entre les deux rayons qui doivent interférer. En divisant par la longueur d'une ondulation λ, on a le déplacement des franges

$$\frac{\Delta}{\lambda} = 0,2022\,;$$

l'observation a donné 0,23.

Ces deux valeurs sont presque identiques, et de plus je vais faire voir, que la différence entre l'observation et le calcul, s'explique avec une grande probabilité par une erreur dans l'évaluation de la vitesse de l'eau, erreur dont il est facile d'assigner le sens, et dont l'analogie permet seulement de soupçonner la valeur, qui doit être assez faible.

On a calculé en effet la vitesse de l'eau dans chaque tube, en divisant par la section du tube le volume de l'eau écoulée en une seconde. On a de cette manière la vitesse moyenne de l'eau, celle qui existerait en effet, si le mouvement des filets liquides était aussi rapide dans toute la largeur du tube, au centre ou près des bords. Le raisonnement montre qu'il n'en saurait être ainsi, et que la résistance éprouvée par le liquide le long des parois, agissant d'une manière plus immédiate sur les couches voisines, tend à diminuer leur vitesse relativement à celle des couches de plus en plus rapprochées du centre. Il suit de là, que la vitesse est en réalité différente pour les filets liquides inégalement éloignés des parois, et

qu'elle est plus grande au centre que près des bords. C'est une valeur intermédiaire entre ces vitesses différentes, que l'on obtient par le calcul, mais vers le centre la vitesse doit être en réalité plus grande que la vitesse moyenne, et plus faible qu'elle vers les bords.

Or les fentes, placées devant chaque tube pour admettre les rayons qui doivent interférer, étaient situées au milieu de l'extrémité circulaire des tubes, de sorte que les rayons traversaient les zones centrales, celles pour lesquelles la vitesse de l'eau devait surpasser la vitesse moyenne (chaque fente avait la forme d'un rectangle de 3 millimètres sur $1^{mm},5$ et sa surface était $\frac{1}{5}$ de la section du tube).

La loi que suivent ces variations de vitesse n'a pas été déterminée pour le mouvement de l'eau dans les tuyaux, de sorte qu'il n'a pas été possible d'introduire la correction nécessaire. Cependant l'analogie indique que l'erreur qui en peut résulter ne doit pas être considérable. En effet cette loi a été déterminée pour l'écoulement de l'eau dans les canaux ouverts ; dans ce cas la même cause produit un effet semblable, et l'on observe au milieu du canal près de la surface de l'eau une vitesse plus grande que la vitesse moyenne. On a trouvé, pour des valeurs de cette dernière comprises entre 1 mètre et 5 mètres en une seconde, que la vitesse maximum s'obtient en multipliant la vitesse moyenne par un certain coefficient qui varie de 1,23 à 1,11, l'analogie permet de supposer que la correction à introduire serait de cet ordre de grandeur.

Or en multipliant u par 1,1 , 1,15 et par 1,2 et calculant le déplacement des franges correspondant, on trouve, au lieu de 0,20, les valeurs 0,22, 0,23 et 0,24 ; on voit que la correction tend, selon toutes les probabilités, à rapprocher encore le résultat calculé du résultat observé. Il est donc présumable, que la faible différence qui existe entre les deux valeurs, dépend d'une petite erreur sur la vitesse réelle de

l'eau, erreur que l'on ne peut pas corriger d'une manière satisfaisante, faute de données suffisamment précises.

Ainsi, le déplacement des franges par l'effet du mouvement de l'eau, et la quantité dont elles se déplacent, s'expliquent d'une manière satisfaisante au moyen de la théorie proposée par Fresnel.

J'ai dit précédemment que lorsque les rayons traversent l'air au lieu de traverser l'eau, on n'observe aucun déplacement des franges par l'effet du mouvement de l'air. Ce fait a été constaté au moyen d'un appareil dont je vais dire quelques mots.

Un soufflet, chargé de poids et mû par un levier, chassait l'air avec force à travers deux tubes en cuivre fermés par des glaces à leurs extrémités, le mouvement de l'air avait lieu en sens contraire pour chacun d'eux. Ces tubes avaient une longueur effective de $1^{m},495$ et un diamètre de 1 centimètre; la pression, sous laquelle l'écoulement avait lieu, était mesurée par un manomètre placé à l'entrée des tubes; elle pouvait s'élever à 3 centimètres de mercure.

La vitesse de l'air était déduite de la pression et des dimensions des tubes d'après les lois connues de l'écoulement des gaz. La valeur trouvée était contrôlée au moyen de la capacité connue du soufflet, et de la rapidité des mouvements qu'il fallait lui imprimer, pour produire à l'entrée des tubes une pression sensiblement constante. On parvenait à obtenir facilement une vitesse de l'air de 25 mètres par seconde, et exceptionnellement des vitesses plus considérables, mais dont la valeur est restée incertaine.

Or dans aucune expérience on n'a pu apercevoir de déplacement sensible des franges, elles occupent toujours la même position, soit que l'air reste immobile dans les tubes, soit qu'il se meuve avec une vitesse de 25 mètres par seconde et plus encore.

Lorsque cette expérience a été faite, je n'avais pas encore pensé à la possibilité d'employer la lunette réfléchissante,

au moyen de laquelle il a été permis de doubler la valeur des déplacements, en compensant d'une manière complète les effets dus à des différences accidentelles de température ou de pression dans les deux tubes. Mais j'employais un moyen sûr de distinguer les effets dus au mouvement, des effets accidentels qui pouvaient se produire.

Ce moyen consistait à faire deux observations successives en faisant marcher dans l'appareil les rayons suivant des directions opposées. Pour cela, on plaçait la source de lumière dans le point où la frange centrale venait se former précédemment, et les nouvelles franges allaient se former au point même où la source de lumière était auparavant.

Le sens du mouvement de l'air dans les tubes restant le même dans les deux cas, il est facile de voir que les effets accidentels devaient donner lieu à un déplacement du côté du même tube dans l'une et dans l'autre observation, tandis que le déplacement dû au mouvement devait avoir lieu, d'abord du côté d'un des tubes, ensuite du côté du tube opposé. De cette manière un déplacement dû au mouvement aurait été reconnu avec certitude, quand même il aurait été accompagné d'un déplacement accidentel, dû notamment à quelque défaut de symétrie dans les diamètres ou les orifices des tubes, d'où serait résulté, une résistance inégale au passage du gaz et par suite une différence de densité.

Mais on était parvenu à donner à l'appareil une symétrie telle, qu'il n'y avait pas de différence de densité sensible dans les deux tubes pendant l'écoulement de l'air. Ainsi la double observation n'était pas absolument nécessaire. Elle a cependant été faite pour plus de sûreté, et dans la crainte que le déplacement cherché ne se trouvât compensé accidentellement par une petite différence de densité qui l'eût masqué en totalité.

Malgré ces précautions, on a constamment trouvé qu'il n'y avait aucun déplacement des franges par l'effet du mouvement de l'air.

J'estime que si un déplacement égal à $\frac{1}{10}$ de frange s'était produit par l'effet du mouvement de l'air, on aurait dû l'apercevoir.

Voici maintenant les calculs relatifs à cette expérience :

Dans l'hypothèse où l'éther serait entraîné en totalité par l'air en mouvement, on a

$$\Delta = 2L\frac{u}{v}m^2 = 0^{mm},0002413,$$

m^2 étant 1,000567 à la température de 10 degrés.

L'expérience étant faite dans l'air, le maximum d'éclairement a lieu par les rayons jaunes, et c'est ce maximum qui détermine la largeur des franges ; il convient donc de prendre pour λ la valeur correspondante à la raie D. On a ainsi

$$\frac{\Delta}{\lambda} = 0,4103.$$

Or un déplacement semblable, lequel pouvait être doublé en renversant le sens du courant, n'aurait certainement pas pu échapper à l'observation.

Voici maintenant le résultat du calcul, dans l'hypothèse de Fresnel :

$$\Delta = 2L\frac{u}{v}(m^2-1) = 0,0000001367,$$

$$\frac{\Delta}{\lambda} = 0,0002325.$$

Or un déplacement égal à $\frac{2}{10000}$ parties de la largeur d'une frange est nul pour l'observation, il aurait pu être 100 fois plus grand sans être encore observable. Ainsi la théorie de Fresnel, permet d'expliquer l'immobilité apparente des franges dans l'expérience faite avec l'air en mouvement ; le déplacement des franges ne serait pas nul en réalité, mais tellement faible, qu'il ne saurait être aperçu.

C'est après avoir constaté ce fait négatif, et en cherchant

à l'expliquer dans les diverses hypothèses relatives à l'éther, de manière à satisfaire en même temps au phénomène de l'aberration et à l'expérience de M. Arago, qu'il m'a paru nécessaire d'admettre avec Fresnel que le mouvement des corps donne lieu à un changement dans la vitesse de la lumière, mais que ce changement de vitesse est plus ou moins grand pour les différents milieux suivant l'énergie avec laquelle ces milieux réfractent la lumière, en sorte qu'il est considérable dans les corps très-réfringents et très-faible dans ceux qui réfractent peu, comme l'air.

Il résultait de là que si les franges n'étaient pas déplacées lorsque la lumière traversait l'air en mouvement, on devait au contraire avoir un déplacement sensible en faisant l'expérience avec l'eau, dont l'indice de réfraction est beaucoup plus considérable que celui de l'air.

Une expérience due à M. Babinet, et mentionnée dans le tome IX des *Comptes rendus* de l'Académie, paraissait en contradiction avec l'hypothèse d'un changement de la vitesse conforme à la loi de Fresnel. Mais en considérant les circonstances de cette expérience, j'ai remarqué l'existence d'une cause de compensation qui devait rendre insensible l'effet dû au mouvement. Cette cause réside dans la réflexion que la lumière subissait dans cette expérience. En effet, on peut démontrer que lorsque deux rayons ont entre eux une certaine différence de marche, cette différence est altérée par l'effet de la réflexion sur un miroir en mouvement. Or en calculant séparément les deux effets dans l'expérience de M. Babinet, on trouve qu'ils ont des valeurs sensiblement égales et de signes contraires.

Cette explication rendait encore plus probable l'hypothèse du changement de vitesse, et une expérience faite dans l'eau en mouvement m'a paru tout à fait propre à décider la question avec certitude.

Le succès de cette expérience me semble devoir entraîner l'adoption de l'hypothèse de Fresnel, ou du moins de la loi

qu'il a trouvée, pour exprimer le changement de la vitesse de la lumière par l'effet du mouvement des corps ; car bien que, cette loi se trouvant véritable, cela soit une preuve très-forte en faveur de l'hypothèse dont elle n'est qu'une conséquence, peut-être la conception de Fresnel paraîtra si extraordinaire et sous quelques rapports si difficile à admettre, que l'on exigera d'autres preuves encore et un examen approfondi de la part des géomètres, avant de l'adopter comme l'expression de la réalité des choses.

ÉTUDE SUR LA COMPOSITION DE QUELQUES ESSENCES;

Par M. A. LALLEMAND.

Il y a déjà quelques années, M. Biot a bien voulu me confier l'examen de deux produits végétaux, dont l'un, l'huile du *Dryabalanops camphora*, avait été recueilli par le docteur hollandais Junghun dans un voyage au nord-ouest de l'île de Sumatra; l'autre, déjà connu sous le nom d'*huile de camphre*, est extrait du *Laurus camphora*, qui fournit en même temps le camphre du Japon. Les résultats auxquels je suis arrivé diffèrent de ceux qui sont consignés depuis longtemps dans les ouvrages de chimie, ce qui rend très-probable la supposition que le produit analysé par M. Pelouze sous le nom d'*essence de Bornéo* ne provenait pas du *Dryabalanops camphora*, et avait sans doute une autre origine.

Le camphrier de Sumatra, que les indigènes appellent *capura*, et auquel les botanistes ont donné le nom de *Dryabalanops camphora*, est un végétal de la famille des Diptérocarpées, voisine des Guttifères. C'est le plus grand arbre de l'archipel Malaisien. Sa hauteur atteint

souvent 70 mètres, et sa circonférence près de 6 mètres. Il ne se trouve qu'au nord de l'équateur, dans la partie la plus septentrionale des îles de Bornéo et de Sumatra. On en extrait deux produits distincts, le camphre et l'huile. Le camphre s'y rencontre à l'état concret et toujours en très-petite quantité, dans les fissures et les fentes étroites de l'écorce des arbres les plus vieux. C'est le produit analysé par M. Pelouze, que M. Jeanjean a retrouvé sous une autre modification physique dans le résidu de la distillation de l'alcool de garance, et que M. Berthelot a reproduit tout récemment en traitant le camphre du Japon par la soude alcoolique.

L'huile du Dryabalanops s'obtient de deux manières différentes : 1° en faisant des incisions superficielles à l'écorce, vers la base du tronc, là surtout où se montrent des expansions ligneuses laminaires, telles qu'on en voit souvent dans les grands arbres des tropiques ; 2° en faisant bouillir avec de l'eau dans une vaste chaudière les différentes parties de l'arbre, préalablement abattu et divisé en petits fragments. L'huile se sépare peu à peu des tissus où elle était engagée et vient à la surface de l'eau, où on la recueille. C'est la matière obtenue par ce second procédé et recueillie sur les lieux mêmes d'exploitation par le Dr Junghun que j'ai examinée.

Cette huile est un peu visqueuse, d'une odeur forte et balsamique, d'une couleur rougeâtre. Elle surnage une certaine quantité d'eau ayant servi à sa préparation. Cette eau ne renferme d'ailleurs que des débris de la plante en partie putréfiés. Dans l'un des flacons où elle est contenue, l'huile a formé un dépôt blanc ayant l'apparence du galipot. Elle dévie le plan de polarisation vers la droite. Avec tous les échantillons, j'ai obtenu une déviation constante de 7 degrés, dans un tube de 100 millimètres, pour la teinte rouge. Soumise à la distillation, elle commence à bouillir vers 180 degrés. Son point d'ébullition s'élève rapidement

à 255 degrés. A partir de cette température, on recueille une quantité notable de liquide. Vers 300 degrés la distillation s'arrête, et le résidu, qui représente la moitié environ de la matière soumise à l'expérience, se solidifie par le refroidissement. C'est une résine cassante, d'un rouge foncé, ayant une grande ressemblance avec la colophane.

Afin d'éviter l'altération physique qu'une température élevée et soutenue pendant longtemps aurait pu faire subir aux produits de la distillation, le majeure partie de l'huile a été distillée sous une faible pression. Il faut prendre quelques précautions pour empêcher les soubresauts qu'occasionne le dégagement brusque de la vapeur d'eau qui accompagne les premiers produits : un peu de sable ou de mercure introduit dans la cornue suffit pour régulariser la vaporisation. Les liquides qu'on obtient ainsi ne diffèrent pas de ceux qu'on recueille en opérant au bain d'huile sous la pression de l'atmosphère.

En rectifiant le liquide provenant de la première distillation, on le sépare en deux parties bien distinctes. La première, plus fluide et plus volatile, d'une odeur forte, entre en ébullition à 180 degrés ; elle ne représente qu'une très-minime fraction de l'huile d'où on l'a extraite. La seconde, plus abondante, entre en ébullition à 255 degrés, et son point d'ébullition s'élève jusqu'à 270 degrés, bien que sa composition chimique ne change pas. Ces deux liquides, soumis à l'analyse, ont présenté la même composition centésimale que l'essence de térébenthine, et viennent augmenter la nombreuse série des isomères que forme la molécule $C^{10}H^{16}$ et ses multiples. L'analogie des propriétés conduit aux mêmes résultats que l'analyse.

Le produit bouillant à 180 degrés a une densité de 0,86 à la température de 15 degrés. Il est dextrogyre et donne pour la teinte sensible une déviation de 13 degrés dans un tube de 1 décimètre. C'est le maximum de déviation obtenu avec la portion la plus volatile. On peut reconnaître en effet que

le point d'ébullition n'est pas constant; il s'élève jusqu'à 190 degrés : en même temps la densité augmente, et le pouvoir actif diminue. Il s'échauffe au contact de l'acide sulfurique et se combine avec l'acide chlorhydrique. La combinaison reste liquide à toutes les températures; mais en la soumettant à l'action de l'acide nitrique concentré, d'après le procédé de M. Berthelot, on reconnaît qu'elle renferme du chlorhydrate solide, $C^{20}H^{16}$, Cl H, ayant la même composition et les mêmes propriétés que celui de l'essence de térébenthine, sauf pourtant le pouvoir rotatoire, qui est de même sens que celui du carbure dont il dérive.

La partie bouillant à 255 degrés est un liquide visqueux, peu soluble dans l'alcool du commerce, un peu plus soluble dans l'alcool absolu. Au contact de l'air il s'oxyde rapidement et se résinifie, il acquiert en même temps une odeur forte et balsamique. Son point d'ébullition n'est pas constant. Il s'élève graduellement de 255 à 270 degrés. La majeure partie distille à 260 degrés. Sa densité, évaluée à 20 degrés, s'élève en même temps de 0,90 à 0,921. L'analyse démontre pourtant que sa composition chimique ne change pas. Voici la composition d'une portion de ce liquide, dont le point d'ébullition était à 265 degrés et qui déviait à gauche le plan de polarisation :

$0^{gr},384$ de matière ont donné 1,235 de CO^2 et 0,389 d'eau;

D'où :

		Calculé.
Carbone	87,72	88,24
Hydrogène	11,25	11,76

Tandis que le point d'ébullition et la densité sont variables, on peut reconnaître que le pouvoir rotatoire subit des modifications correspondantes; les parties les plus volatiles sont faiblement lévogyres. Le sens de la rotation change bientôt et va croissant jusque vers 265 degrés. Il diminue

ensuite, et la dernière partie du carbure, qui ne distille qu'à 270 degrés, est complétement inactive. Les déviations observées sont toujours très-faibles. Dans un tube de 100 millimètres, elles varient depuis — 3 jusqu'à + 9 degrés. Le même corps se trouve donc ici sous des états moléculaires très-différents, et en particulier avec deux pouvoirs rotatoires opposés. Cette dernière circonstance est rendue bien évidente par l'expérience suivante. Une portion de ce liquide bouillant de 260 à 268 degrés et exerçant une rotation de + 8 sur une longueur de 168 millimètres, a été traitée par l'alcool absolu. La partie dissoute a été séparée par l'eau. Elle représentait un cinquième de la masse et exerçait une déviation de — 4 degrés, tandis que le pouvoir dextrogyre de la partie non dissoute s'élevait de + 8 à + 10 degrés.

Ce carbure s'échauffe beaucoup au contact d'une petite quantité d'acide sulfurique. Il se combine à l'acide chlorhydrique avec dégagement de chaleur, en se colorant en rouge vineux. La combinaison, qui est d'abord liquide, se concrète en partie au bout de quelques jours. On la laisse égoutter sur une brique poreuse. Elle abandonne ainsi des cristaux déliés qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool éthéré. On obtient alors le chlorhydrate en prismes incolores à quatre pans d'un grand éclat, très-peu solubles dans l'alcool, assez solubles dans l'éther. Leur composition se déduit des analyses suivantes :

0gr,634 ont donné 0,655 de chlorure d'argent;
0gr,335 ont donné 0,351 de chlorure d'argent;
0gr,1435 ont donné 0,341 de CO^2 et 0,122 d'eau;
0gr,132 ont donné 0,313 de CO^2 et 0,114 d'eau;

D'où :

	I.	II.	Calculé.
C^{20}......	64,80	64,66	64,98
H^{26}......	9,45	9,59	9,38
Cl^2......	25,55	25,92	25,63

Cette composition est identique à celle du bichlorhydrate de l'essence de cubèbe, obtenu par MM. Soubeiran et Capitaine. Il existe pourtant une différence entre les deux produits. Celui de l'essence de cubèbe est fort soluble dans l'alcool et fusible à 131 degrés. Le chlorhydrate que j'ai analysé, et qui était du reste très-pur, est peu soluble dans l'alcool et fond à 125 degrés. Une particularité qu'il importe de signaler, c'est que ce composé, dissous dans l'alcool éthéré, est toujours lévogyre, alors qu'il est le plus souvent préparé avec un carbure dextrogyre ou complétement inactif. Il se décompose par la chaleur vers 175 degrés, en abandonnant de l'acide chlorhydrique. L'oxyde de plomb et l'oxyde de mercure réagissent sur lui à la température de 100 degrés et régénèrent le carbure avec formation de chlorure de plomb et de mercure. La réaction est surtout très-nette avec une solution alcoolique de potasse. L'hydrocarbure est alors reproduit avec toutes ses propriétés. Il bout à 260 degrés; sa densité est 0,90 à 25 degrés. Il se combine avec l'acide chlorhydrique pour reformer le bichlorhydrate solide. Sa composition chimique est restée la même, comme le prouve l'analyse suivante :

$0^{gr},163$ ont donné 0,528 de CO^2 et 0,169 d'eau.

		Calculé.
Carbone........	88,34	88,24
Hydrogène	11,52	11,76

Ce carbure régénéré agit très-énergiquement sur la lumière polarisée, et dévie toujours vers la gauche comme le chlorhydrate dont il provient. J'ai obtenu dans divers essais un pouvoir rotatoire de 30 degrés pour le rayon jaune, c'est-à-dire bien supérieur à celui de l'hydrocarbure soumis à l'action de l'acide chlorhydrique. On pourrait supposer que le liquide carburé étant un mélange de deux substances à pouvoirs opposés, le chlorhydrate solide a été formé aux dépens de la partie lévogyre. Il n'en est rien

pourtant. Le chlorhydrate liquide, traité par la potasse alcoolique, fournit encore un hydrocarbure déviant vers la gauche. L'acide chlorhydrique agit donc pour déterminer une modification moléculaire qu'on n'avait pas encore observée dans les liquides isomères de l'essence de térébenthine, et qui est semblable à celle que les acides dilués exercent sur le sucre de canne.

La résine qu'on obtient comme résidu dans la distillation de l'huile du Dryabalanops, et qui en constitue la majeure partie, est une matière neutre qui se ramollit et devient visqueuse à 100 degrés. A une température plus élevée, elle est liquide et conserve sa teinte rouge foncé. Elle est un peu soluble dans l'alcool, plus soluble dans l'éther ; on la purifie en la dissolvant dans l'alcool absolu. Elle devient presque incolore, en laissant comme résidu la plus grande partie des impuretés qui la colorent. Elle ne se combine pas aux bases et diffère par là de la colophane. Elle dévie assez fortement le plan de polarisation vers la droite, soit en dissolution dans l'alcool éthéré, soit à l'état visqueux ou solide. Je n'ai pu l'obtenir à l'état cristallisé.

Une analyse a donné les résultats suivants :

$0^{gr},22$ de matière ont fourni 0,656 de CO^2 et 0,227 d'eau.

		Calculé
Carbone.............	81,32	82,19
Hydrogène...........	11,03	10,50
Oxygène.............		7,31

La formule est calculée en admettant que cette résine dérive par oxydation de la molécule $C^{30}H^{24}$ de la même manière que les acides isomères de la colophane dérivent de la molécule $C^{20}H^{16}$. On aurait ainsi

$$2C^{30}H^{24} + O^6 = C^{60}H^{46}O^4 + 2HO.$$

Dans l'hypothèse d'une oxydation pure et simple sans élimination d'eau, la résine renfermerait deux équivalents

de plus d'hydrogène et le résultat de l'expérience se rapprocherait davantage de la formule

$$C^{60}H^{48}O^{4}.$$

Il n'est peut-être pas inutile de faire remarquer que plusieurs résines neutres, telles que la résine icica, la résine mastic, renferment des principes dont la composition en centièmes se rapproche beaucoup de celle de la résine du camphrier de Sumatra.

En résumé, on voit que l'huile du Dryabalanops est un mélange complexe analogue à la térébenthine des pins. Son origine devait y faire supposer la présence du camphre de Bornéo. Il n'en renferme cependant aucune trace appréciable. L'huile qui découle de l'arbre par incision ne paraît pas différer sensiblement de celle qui est obtenue par la coction : elle a le même pouvoir rotatoire et la même viscosité. L'échantillon sur lequel je pouvais opérer était trop exigu pour tenter quelques essais.

L'huile de Camphre extraite du *Laurus camphora* a déjà été analysée par Martius et Ricker qui l'ont envisagée comme un premier degré d'oxydation du camphre, et l'ont représentée par la formule

$$C^{20}H^{16}O.$$

Gerhardt suppose qu'elle est un mélange de camphre et d'hydrocarbure. Il est aisé en effet de vérifier cette supposition. Cette huile très-fluide, à peine colorée, d'une odeur vive de camphre du Japon, agit vivement sur la lumière polarisée et dévie vers la droite. En la rectifiant, elle entre en ébullition à 180 degrés. La température s'élève à 205 degrés et reste stationnaire. Le résidu qui passe à une température plus élevée est toujours en très-petite quantité. La portion qui passe à 205 degrés est presque entièrement formée de camphre du Japon qui se concrète par le refroidissement. Il

est d'ailleurs, ce qu'on pouvait prévoir, moléculairement identique au camphre commercial. La partie la plus volatile de l'essence rectifiée plusieurs fois abandonne une certaine quantité de camphre dont il est impossible de la purger entièrement. Elle distille à 180 degrés. Son pouvoir rotatoire pour le rayon jaune est de plus de + 48 degrés. C'est un carbure isomère de l'essence de citron et qui présente avec elle un grand degré de ressemblance. En le soumettant à l'action du gaz chlorhydrique, il en absorbe une grande quantité en brunissant. La combinaison, qui était restée liquide dans une expérience, s'est solidifiée par refroidissement dans un second essai. On en extrait alors un bichlorhydrate cristallisé en paillettes nacrées, fusible à 42 degrés et qui paraît moléculairement identique au bichlorhydrate qu'on obtient avec l'essence de citron. Voici les nombres donnés par l'analyse :

0gr,15 ont donné 0,205 de chlorure d'argent;
0g,078 ont donné 0,061 d'eau et 0,164 de CO^2.

		Calculé
C^{20}........	57,34	57,42
H^{16}........	8,68	8,61
Cl^2........	33,83	33,97

A côté de ces résultats, je signalerai la composition de quelques essences de Labiées beaucoup plus répandues, que j'ai eu jadis occasion d'observer à l'état de pureté et que j'ai étudiées de nouveau. Les essences de romarin, d'aspic (*Lavandula spica*) et de lavande (espèce cultivée), constituent des mélanges semblables à l'huile de camphre, et nous montrent à quel point est répandue dans le règne végétal la molécule $C^{20}H^{16}$ et ses dérivés immédiats.

L'essence de romarin possède un pouvoir dextrogyre assez élevé. Par la distillation fractionnée, elle donne un hydrocarbure très-fluide, bouillant à 165 degrés et déviant

vers la gauche. Il absorbe l'acide chlorhydrique avec dégagement de chaleur. La combinaison reste liquide; mais en la traitant par l'acide nitrique, on en extrait une proportion notable de chlorhydrate solide qui paraît identique à celui de l'essence de térébenthine. Cet hydrocarbure est remarquable par la rapidité avec laquelle il absorbe l'oxygène humide sous l'influence de la lumière solaire. Il donne alors naissance à des cristaux d'hydrate semblables à ceux qu'on obtient dans les mêmes circonstances avec l'essence de térébenthine. Lorsque l'action de l'oxygène continue, ces cristaux disparaissent, et la plus grande partie de l'hydrocarbure se transforme en un acide brun soluble dans l'eau.

La partie la moins volatile de l'essence de romarin bout de 200 à 210 degrés. En la soumettant à un froid un peu vif, elle dépose une grande quantité de camphre du Japon qui ne diffère du camphre eommercial que par un pouvoir dextrogyre moins élevé : il n'est que les deux tiers environ de celui du camphre ordinaire. En traitant le liquide d'où le camphre s'est déposé, par l'acide azotique étendu, on obtient une nouvelle quantité de camphre identique au premier. L'essence de romarin offre un exemple assez remarquable d'un mélange où l'hydrocarbure $C^{20}H^{16}$ et le camphre qui provient de son oxydation possèdent des pouvoirs rotatoires opposés.

L'essence d'aspic, qu'on prépare en abondance avec la variété de lavande qui croît sur les coteaux arides des bords de la Méditerranée, est un mélange semblable au précédent! L'hydrocarbure est moins fluide et moins volatil que celui de l'essence de romarin. Son point d'ébullition est à 175 degrés. Il est dextrogyre. Sa combinaison chlorhydrique reste liquide, mais on peut encore en extraire avec l'acide nitrique une petite quantité de chlorhydrate solide déviant vers la droite et possédant d'ailleurs tous les autres caractères physiques du chlorhydrate solide de l'essence de térébenthine. La partie de l'essence qui distille de 200 à

210 degrés renferme une proportion notable de camphre du Japon qui reste, il est vrai, en dissolution, mais qu'on peut en retirer avec l'acide nitrique. Ce camphre possède le même pouvoir rotatoire que celui du *Laurus camphora*.

L'essence de lavande proprement dite, qu'on prépare avec la variété cultivée, possède une odeur plus vive et plus suave que l'essence d'aspic avec laquelle on la confond quelquefois. Elle en diffère aussi par sa composition. Elle est bien encore formée en grande partie par un isomère de l'essence de térébenthine ; mais cet hydrocarbure s'y trouve dans un état de condensation moléculaire semblable à celui que provoque avec tant d'énergie l'action de l'acide sulfurique ou du fluorure de bore sur toutes les modifications isomériques de la molécule $C^{20}H^{16}$. Cette condensation est due sans doute à la présence en quantité notable de l'acide acétique libre que renferme l'essence de lavande, alors même qu'elle est de préparation récente. Aussi le point d'ébullition de cet hydrocarbure s'élève-t-il jusqu'à 200 et 210 degrés. Sa densité est aussi plus grande et sa combinaison avec l'acide chlorhydrique, qui présente du reste la même composition que le bichlorhydrate solide de l'essence de citron, est peu stable, reste liquide à toutes les températures, et ne fournit pas de chlorhydrate solide quand on la traite par l'acide azotique fumant.

On peut reconnaître d'autre part que l'acide acétique existe aussi dans l'essence à l'état de combinaison. Il ne suffit pas, en effet, d'agiter l'essence avec une dissolution aqueuse de soude ou de potasse pour lui enlever tout l'acide qu'elle renferme. Après un lavage prolongé, on reconnaît que l'essence rendue neutre fournit à la distillation une nouvelle quantité d'acide acétique libre. Il faut la chauffer avec une dissolution alcoolique de potasse et la rectifier sur des fragments de potasse pour en extraire tout l'acide. L'acétate qu'on obtient ainsi est presque pur. Toutefois

quand la distillation sur la potasse est plusieurs fois répétée, l'acide acétique se trouve mélangé d'un autre acide volatil qui possède l'odeur caractéristique de l'acide valérique; ce qui tendrait à faire supposer que l'acide acétique se trouve dans l'essence à l'état d'éther amylacétique. Dans cette rectification de l'essence sur la potasse, on obtient en effet un liquide qui distille au-dessous de 140 degrés, et qui donne avec l'acide sulfurique un acide conjugué susceptible de former avec la baryte et la chaux des sels solubles, peu stables, et se décomposant à la température de 100 degrés. Dans le dosage de la base d'un de ses sels, j'ai obtenu des nombres qui s'accordent exactement avec la formule d'un sulfamylate. Toutefois je n'ai pas eu assez de matière pour répéter l'analyse, et n'ai pu arriver à cet égard à une certitude complète. Il paraît évident cependant que l'acide acétique se trouve dans l'essence à l'état d'éther neutre facilement décomposable par la chaleur, surtout sous l'influence des résines acides que l'essence de lavande renferme en assez grande quantité. J'ajouterai, pour terminer, que l'hydrocarbure de l'essence de lavande est toujours lévogyre comme l'essence elle-même, et que ce caractère suffit pour la distinguer de l'essence d'aspic avec laquelle on la confond souvent.

SUR L'INDUCTION ÉLECTROSTATIQUE;

PAR M. P. VOLPICELLI (1).

Je me propose dans cette Note d'analyser les objections

(1) Ce travail répond à une Note de M. Riess insérée dans ces *Annales*, il devait donc y trouver place. On croit d'ailleurs à cette occasion devoir rappeler encore que la rédaction des *Annales* laisse aux auteurs toute la responsabilité de leurs opinions. (R.)

faites par M. Riess (1) à quelques-unes de mes expériences sur l'induction électrostatique, et de confirmer aussi par d'autres faits la doctrine de Melloni sur cette induction.

D'abord je dois déclarer que je n'ai jamais révoqué en doute l'existence de deux électricités dans le phénomène indiqué; seulement je maintiens que celle nommée *induite*, ou influence de première espèce, est entièrement privée de tension.

Je dois d'abord assurer que la cinquième expérience décrite aux *Comptes rendus*, tome XLIV, page 917, est bien certaine, parce qu'elle a été conduite avec toutes les précautions possibles. C'est pour cela que M. de la Rive, qui la vit plusieurs fois, assura de son exactitude, et appela sur elle l'attention des physiciens (2). Si M. Riess eût voulu la répéter, je suis persuadé qu'il n'aurait plus mis en doute le fait que j'ai annoncé. Ce même physicien dit que le résultat du très-petit plan d'épreuve dans cette expérience est tout à fait inexplicable : d'autres physiciens ont aussi pensé de même; mais si l'on reconnaît une nouvelle propriété électrostatique dans l'usage du plan d'épreuve, l'expérience est expliquée. Cette explication, à laquelle je me rapporte entièrement, je l'ai donnée au mois d'octobre 1858 (3), pour prévenir les objections qu'on aurait pu faire contre mon petit plan d'épreuve. Mais quoique cette expérience fût entièrement inexplicable, comme l'affirme M. Riess, puisqu'elle est très-certaine quant à son dernier résultat, déjà on aurait un fait suffisant pour faire au moins douter que l'ancienne théorie sur l'induction électrostatique soit

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LVI, page 125; mai 1859.

(2) *Archives des sciences physiques et naturelles*, tome XXXV, page 38; mai 1857.— De la Rive, *Traité d'Électricité*, tome II, page 685; Paris, 1858.

(3) *Archives des Sciences physiques et naturelles de Genève*, nouvelle période, tome III, page 347.

vraie ; et il me semble que ce fait seul suffit pour justifier la continuation de mes recherches sur ce sujet.

M. Riess a conclu que j'ai reconnu inexact l'usage de ce plan d'épreuve, en voyant publiée ma *dixième* expérience (1). Il en est tout autrement : je me suis servi d'un second plan d'épreuve différent du premier, uniquement afin d'ajouter un autre fait à la confirmation de la doctrine que je soutiens, pour laquelle je produirai d'autres faits sans jamais renoncer aux précédentes. L'usage de ce très-petit plan d'épreuve est la meilleure expérience, parce qu'il révèle aussi une propriété très-utile pour l'analyse de l'influence électrique.

Ce physicien distingué attribue le fait de ma dixième expérience à l'influence que la base métallique non isolée du second plan d'épreuve exerce sur son petit disque isolé. Cependant on démontre facilement (2) que l'influence électrique ne traverse pas une lame métallique non isolée ; mais supposons même le contraire. Dans cette hypothèse, qu'on ait plusieurs plans d'épreuve semblables, avec la base métallique non isolée toujours décroissante, jusqu'au dernier, dans lequel la base même se réduit au seul fil métallique isolé du petit disque : qu'on les applique un à la fois sur cette extrémité de l'induit non isolé, qui est la plus proche de l'induisant : chacun d'eux montrera une charge nulle. Si la prétendue influence existait, son effet sur la surface du petit disque devrait au contraire varier ; et l'on devrait avoir sur le petit disque indiqué une charge toujours croissante avec la largeur de sa base non isolée.

On arrive à la même conséquence en exposant à l'induc-

---

(1) *Comptes rendus*, tome XLVII, page 664 ; octobre 1858. — *Archives des Sciences physiques et naturelles*, nouvelle période, tome III, page 69 ; septembre 1858.

(2) *Comptes rendus*, tome XLIII, page 719 ; octobre 1856. — *Archives des Sciences physiques et naturelles*, tome XXXII, page 319 ; août 1856. — De la Rive, *Traité d'Électricité*, tome II, page 139 ; Paris, 1854.

tion le seul plan d'épreuve, avec la base non isolée tournée vers l'induisante ; puisqu'on aura même dans ce cas, ou une charge nulle sur le petit disque, ou, par la dispersion, une charge contraire à l'induisante, laquelle charge *diminuera* en augmentant la surface de la base non isolée du plan d'épreuve.

Nous pouvons donc conclure que l'électricité homologue de l'induisante, manifestée par ce second plan d'épreuve, est due tout à fait au contact de son petit disque isolé avec l'extrémité de l'induit isolé la plus proche de l'induisante. En outre, si l'on doit craindre une influence sur le même petit disque, elle pourra être seulement celle qui vient de l'induisante, laquelle par ligne courbe peut arriver au petit disque indiqué. Donc ce même plan d'épreuve, quoiqu'il soit par cette observation sous une influence contraire à l'effet qu'on entend de lui, cependant il nous présente un résultat tout favorable à la nouvelle théorie sur l'influence électrique (1).

Onzième expérience. Que deux disques métalliques A, B très-égaux entre eux, larges chacun d'environ $0^{m},015$, soient joints avec de la cire laque aux extrémités d'un petit cylindre de verre verni, un desquels B avec un appendice métallique, long environ $0^{m},01$, introduit dans ce petit cylindre. En appliquant ces disques, un à la fois, sur l'extrémité de l'induit qui est plus proche de l'induisante, le disque A sera chargé d'électricité contraire, et le B d'électricité homologue de l'induisante. Si l'induit n'est pas isolé, les deux disques donneront l'électricité contraire de l'induisante, et si les deux plans d'épreuve sont assujettis à l'induction simplement, c'est-à-dire sans toucher l'induit, alors ils donneront ou l'électricité neutre, ou, par la dispersion, ils

---

(1) Quant à l'induction curviligne, *voyez* : DE LA RIVE, *Traité d'Électricité*, tome I, page 138 ; Paris, 1854. — GAVARRET, *Traité d'Électricité*, tome I, page 84 ; Paris, 1857. — *Comptes rendus*, tome XLIII, page 719. — *Archives des Sciences physiques et naturelles*, tome XXXII, page 318 ; août 1856.

donneront l'électricité contraire de l'induisante. On obtiendra les mêmes résultats si, en faisant croître entre certaines limites le diamètre des disques A, B, on augmente autant qu'il est nécessaire l'appendice du disque B.

Cette expérience, bien considérée, confirme la nouvelle théorie sur l'induction électrostatique.

SUR LES PHÉNOMÈNES QUI SE SONT MANIFESTÉS DANS LES FILS TÉLÉGRAPHIQUES DE LA TOSCANE APRÈS L'AURORE BORÉALE OBSERVÉE DANS LA NUIT DU 28 AU 29 AOUT;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

C'est M. Arago qui a établi premièrement par un grand nombre d'observations l'existence d'une relation entre l'aurore boréale et la force magnétique de la terre. Cette relation n'était connue jusqu'à l'année 1847 que par des perturbations plus ou moins grandes qui avaient lieu dans la déclinaison magnétique pendant l'aurore. C'est dans cette année et précisément dans la nuit du 17 novembre qu'une belle aurore a été visible à Pise et dans toute l'Italie; cette aurore était accompagnée par des effets dans les fils télégraphiques que j'ai décrits dans une lettre à M. Arago, lettre qu'il a reproduite, dans le tome Ier de ses *Notices scientifiques*. Ces effets consistaient dans des courants temporaires qui circulaient dans les fils télégraphiques, et qui étaient assez forts pour faire agir les électro-aimants et empêcher la marche des appareils. A mesure que les lignes télégraphiques se sont étendues sur la surface de la terre, cette observation a été partout confirmée. Des phénomènes semblables, mais plus intenses et plus persistants que ceux qu'on avait ob-

servés jusqu'ici, se sont vérifiés les derniers jours du mois d'août dernier, à la suite d'une aurore boréale, et l'Académie a déjà reçu plusieurs observations importantes à ce propos.

L'obscurité qui règne encore sur la cause physique de cette relation malgré les vues très-ingénieuses avancées par M. de la Rive, nous fait un devoir de recueillir et de consigner dans les annales de la science tous les résultats qui s'y rapportent.

Dans la nuit du 28 au 29 août l'aurore boréale a été observée. C'est vers les 6 heures du matin du 29 que le trouble dans la marche des lignes télégraphiques de la Toscane est devenu sensible : vers 10 heures un courant, qui marquait 25 degrés à la boussole du bureau télégraphique, comme l'aurait fait à peu près le courant de 30 éléments faibles à la Daniell dans le même circuit, traversait le fil supérieur de nos lignes télégraphiques, dirigé de Pise à Florence dans le fil. Le courant augmentait lentement, et c'est à peu près dans l'espace de cinq minutes qu'il atteignait son maximum pour s'éteindre ensuite brusquement. Ces périodes se sont renouvelées un grand nombre de fois, et dans les intervalles les communications télégraphiques pouvaient se faire régulièrement. Vers 3 heures après midi les effets de l'orage magnétique sur nos fils télégraphiques étaient passés.

Je consignerai ici deux résultats qui se sont vérifiés sur toutes nos lignes télégraphiques pendant la durée de ces phénomènes :

1°. Dans toutes les lignes où, comme d'habitude, il y a plusieurs fils suspendus, isolés les uns sur les autres dans le même plan vertical, le courant extraordinaire le plus intense a été observé constamment dans le fil supérieur, tandis que dans le fil le plus rapproché du sol ce courant a été faible ou nul.

2°. Le courant extraordinaire était d'autant plus intense que le fil métallique dans lequel il circulait était plus long.

Pendant que ces phénomènes se produisaient, le ciel était pur et un léger vent d'est a soufflé toute la journée.

Je me garderai bien d'entrer dans de longues considérations hypothétiques pour essayer d'expliquer les effets obtenus dans les fils télégraphiques et qui accompagnent l'apparition de l'aurore boréale. Je remarquerai seulement que ces phénomènes se sont produits le plus souvent sans qu'il y eût des orages dans l'air et sans l'apparition de ces lumières électriques sur les croix des clochers et sur les pointes des paratonnerres qui a lieu presque toujours dans les grands orages; cela me paraît exclure l'influence de l'électricité atmosphérique ordinaire dans les phénomènes en question. On doit remarquer encore que la déviation de l'aiguille du galvanomètre a augmenté lentement et est restée fixe pendant quelques secondes : cela ne pourrait pas être si ces courants étaient développés par induction à la suite des variations de la force magnétique de la terre.

Tous les physiciens se rappellent certainement les belles observations sur l'électricité atmosphérique de Saussure et de Ermann, vérifiées par M. Biot dans sa célèbre ascension et qui ont été plus tard reprises par Peltier avec des appareils plus délicats.

J'ai deux fois dans l'hiver passé répété ces expériences sur le sommet d'une montagne, haute à peu près de 400 mètres au-dessus du niveau de la mer et qui est célèbre par la définition qu'en a donnée notre grand poëte :

Perchè i Pisan veder Lucca non ponno (1).

J'ai trouvé qu'un fil de cuivre tenu par un manche parfaitement isolant, communiquant par l'extrémité inférieure avec le sol et par l'extrémité supérieure avec la boule de l'électroscope, donnait à cette boule une charge électrique

---

(1) Montagne par laquelle les gens de Pise ne peuvent voir la ville de Lucques.

négative, et cela sans donner aucun mouvement au fil et en le laissant en contact avec l'électroscope. Dans une journée d'air froid et sec, en laissant le fil en repos, je voyais la feuille de l'électroscope renouveler plusieurs fois les mêmes mouvements, c'est-à-dire dévier plusieurs fois vers la pile à sec, toucher cette extrémité, tomber brusquement, et ainsi de suite. J'ai alors préparé un grand parasol couvert de lame mince d'étain, et j'ai recouvert avec ce parasol l'électroscope et le fil métallique dont j'ai parlé. Je faisais les expériences, tantôt avec le parasol en communication avec le sol, tantôt soutenu par son manche de bois, c'est-à-dire communiquant imparfaitement avec la terre. Les phénomènes électriques ont disparu ou du moins les mouvements de la feuille d'or sont devenus plus rares et à peine on pouvait les apercevoir. Il résulte de ces expériences que l'état électrique négatif de la surface terrestre n'existe plus sur une partie de cette surface lorsqu'elle est recouverte par un corps conducteur, et il en est de cette expérience comme de celle qu'on fait depuis longtemps dans l'intérieur de la sphère de Coulomb ou de la chambre métallique de Faraday. Cet état négatif de la surface terrestre a nécessairement un état électrique positif correspondant dans les hautes régions de l'atmosphère. Il est probable que l'état électrique de la terre n'a pas la même tension dans tous les points, et que cette tension varie au moment des aurores boréales. Les fils télégraphiques seraient en quelque sorte des conducteurs appliqués sur deux points d'un corps électrisé, doués d'une tension électrique différente : les courants dérivés deviendraient sensibles lorsque ces états auraient acquis une grande intensité et augmenteraient avec la longueur du conducteur. On pourrait également concevoir, ce qui est arrivé dernièrement dans les fils télégraphiques de la Toscane, comment la tension la plus forte existe sur le fil placé le plus extérieurement relativement à la surface du corps électrisé.

SUR LES PROPRIÉTÉS ÉLECTRIQUES DES CORPS ISOLANTS;

PAR M. CH. MATTEUCCI.

Traduit du *Nuovo Cimento*, 1859.

Dans un Mémoire publié il y a dix ans dans les *Annales de Chimie et de Physique*, j'ai décrit une expérience qui, bien que je l'eusse alors imparfaitement étudiée, est encore, je crois, la meilleure preuve à l'appui de l'hypothèse de la polarisation électrique moléculaire par laquelle on explique l'état que prend un corps isolant à travers lequel s'exerce une action inductrice.

Belli, Harris et surtout Faraday, dans la onzième série de ses *Recherches expérimentales sur l'électricité*, ont prouvé que la quantité d'électricité dont se charge l'une des armures d'un carreau magique dépend de la nature de la couche isolante : ces physiciens furent ainsi conduits à admettre un pouvoir inductif spécifique pour représenter le degré de la polarisation électrique que prennent les molécules d'un corps isolant soumis à une action inductrice. L'existence de ce pouvoir inductif ne fut pas toutefois généralement admise; dans le Mémoire déjà cité, j'ai moi-même décrit quelques expériences d'où il résultait que l'on devait attribuer une partie notable de l'action produite par la couche isolante d'un carreau magique à la nature de sa superficie qui permettait à l'électricité de s'y propager plus ou moins facilement.

Depuis lors, j'ai pensé que le meilleur moyen d'arriver à la mesure des divers degrés de polarisation électrique des corps isolants est de varier et d'étendre l'expérience dont j'ai déjà parlé : elle consiste à soumettre à l'action inductrice

d'une sphère de métal électrisée un cylindre isolant suspendu par son centre de gravité. Les difficultés inhérentes à ce genre d'expériences, difficultés dont se rendront compte tous les physiciens qui se sont occupés de recherches relatives aux propriétés électriques des corps isolants, m'obligent à décrire en détail la méthode que j'ai suivie.

Mon appareil consiste dans une caisse rectangulaire faite d'un châssis de bois et de parois en verre dont plusieurs sont mobiles. Elle est haute de $0^{m},40$; la base a 1 mètre de long sur $0^{m},68$ de large. Dans la paroi supérieure de la caisse sont pratiquées trois ouvertures. Par l'une, on introduit une tige de gomme laque de 407 millimètres, qui porte à son extrémité une sphère métallique de 31 millimètres de diamètre; dans la seconde ouverture on fait passer le fil de cocon auquel est suspendu le cylindre isolant; la troisième ouverture reçoit le tube d'une balance de Coulomb : le fil de cette balance est un fil de laiton de $0^{mm},20$ de diamètre, tendu par un poids de 252 grammes, le levier est de gomme laque et porte une petite sphère d'argent qui vient en contact, lorsque le fil est sans torsion, avec la grosse sphère; le levier est équilibré par une lame de gutta-percha qui plonge de quelques millimètres dans de l'huile d'olive. Cette dernière disposition facilitait beaucoup mes expériences dans lesquelles j'employais toujours des charges électriques plutôt considérables.

Le cylindre isolant est suspendu à un fil simple de cocon par le moyen d'une boucle en verre très-fine. A sa partie supérieure, le fil est fixé à l'extrémité d'une vis métallique qui sert à régler les petits mouvements du cylindre et à le replacer toujours dans la même position.

L'air est maintenu sec dans l'intérieur de l'appareil par de la chaux caustique et avec quelques godets remplis d'acide sulfurique.

Trois lunettes munies de fils micrométriques sont fixées aux parois de la caisse; l'une sert à compter les oscillations

du cylindre, la seconde à s'assurer qu'il est mis toujours dans la même position, et la troisième à déterminer la position du levier de la balance de torsion de façon qu'on puisse s'assurer de la constance de la charge électrique de la sphère. Pour la charger, j'emploie une petite bouteille de Leyde que je charge jusqu'à un degré constant donné par un électromètre de Henley. J'électrise avec cette bouteille une sphère isolée par le moyen d'un long manche de gutta-percha, et avec cette sphère je touche la sphère inductrice. L'expérience n'était commencée qu'après que je m'étais assuré de la constance de la charge.

Je décrirai enfin quelques précautions importantes à prendre relativement aux cylindres isolants. Les cylindres employés sont de verre, d'acide stéarique, de gomme laque, de soufre et de colophane. On les avait réduits à la même longueur de $30^{mm},25$ à l'aide d'un comparateur, et leurs diamètres étaient à très-peu près les mêmes. J'avais eu soin d'en préparer plusieurs de la même substance, afin de rendre les résultats plus généraux et plus exacts. La condition essentielle pour la réussite de ces expériences est la complète désélectrisation des cylindres. Ne pouvant pas fondre leur superficie à la flamme de l'alcool de peur d'altérer leurs dimensions, j'ai dû les laisser plongés durant plusieurs jours dans de l'eau distillée contenue dans un vase métallique, et les faire sécher ensuite en les suspendant dans une cloche dont l'air était absolument sec. Avant d'expérimenter sur chacun des cylindres, on l'éprouvait en le suspendant à un fil de cocon et en approchant un bâton de verre ou de cire à cacheter électrisé.

La distance du milieu du cylindre au centre de la sphère inductrice était de 116 millimètres.

Bien que la torsion du fil de cocon soit presque insensible, on avait soin de laisser le cylindre se mettre en équilibre, et on le mettait ensuite dans la position où il devait osciller.

Avant de commencer l'expérience, on dévie légèrement le cylindre de sa position d'équilibre au moyen de deux tiges très-fines de verre, et on les retire un peu avant d'électriser la sphère.

Il est utile d'ouvrir le moins possible les guichets de l'appareil pour maintenir l'air constamment sec. L'électrisation de la sphère est la seule opération pour laquelle on doive ouvrir un battant.

Pour chaque expérience, on s'assure d'abord que le cylindre employé est complétement dépourvu d'électricité; on le suspend dans une position invariable, on donne à la sphère inductrice une charge constante, et enfin on compte avec un chronomètre la durée d'un certain nombre de petites oscillations du cylindre observées au moyen de la lunette.

Avant de passer aux expériences relatives aux cylindres isolants, je décrirai celles que j'ai faites sur des cylindres métalliques, d'argent, de cuivre, de plomb, d'étain et d'aluminium, et qui avaient pour but de vérifier la méthode suivie. Ces cylindres avaient tous 1 millimètre de diamètre et la même longueur que les cylindres isolants. J'ai cherché à tenir compte de la force de torsion du fil de cocon quoiqu'elle fût presque insensible, en mesurant la durée d'une oscillation du cylindre sans action électrique.

En désignant par l la demi-longueur du cylindre, par a son rayon, par P son poids, son moment d'inertie est

$$N(z) = P\left(\frac{1}{3}l^2 + \frac{1}{4}a^2\right).$$

En désignant par h la distance de chacun des deux pôles du cylindre à l'axe de rotation, et par F la force avec laquelle ces pôles sont attirés ou repoussés par la sphère inductrice, le temps d'une oscillation est donné par la formule

$$t = \pi\sqrt{\frac{N(z)}{2Fh}},$$

d'où l'on tire

$$Fh = \frac{\pi^2 N(z)}{2t^2}.$$

Cette formule a été appliquée à deux séries d'expériences faites avec les cylindres métalliques. Dans la première, leur longueur était 30^{mm},25, dans la seconde 9^{mm},96.

J'ai toujours eu soin de m'assurer que chaque cylindre restait sans électricité libre après l'expérience. Pour chacun d'eux j'ai répété l'expérience trois fois, avec un résultat constant. On doit toutefois attribuer les petites différences qui restent à une erreur expérimentale que je n'ai pu réussir à éviter.

Ces expériences ont donné les résultats suivants, qui ont été calculés en prenant 1 pour le moment du cylindre de cuivre.

Cuivre..........	1,00000
Aluminium......	0,97505
Argent..........	1,05613
Étain...........	1,01663
Plomb..........	0,98129

Je mentionnerai encore un résultat que j'ai obtenu et qui concerne la grosseur des cylindres, et qui mériterait peut-être un examen plus approfondi. J'ai pris deux cylindres de laiton d'égales longueurs, 9^{mm},96, et de diamètres très-différents, 1 millimètre et 4^{mm},90; leurs poids étaient 0^{gr},069 et 1^{gr},499. J'ai trouvé que les moments de ces deux cylindres oscillants devant la sphère inductrice étaient 0,58600 pour le plus petit, et 0,90485 pour le plus grand : en les faisant osciller devant la même sphère n'ayant qu'une charge électrique moitié de la précédente, ces moments ont été 0,16567 et 0,29229.

Voici maintenant le tableau des résultats obtenus avec les cylindres isolants. J'ai commencé par faire osciller un cylindre de laiton de 1 millimètre de diamètre et de même longueur que les autres, dans les mêmes conditions. La du-

rée d'une oscillation est déduite du temps employé par les cylindres pour exécuter dix oscillations.

Matière du cylindre.	Durée d'une oscillation.
Laiton.................	2,86
Acide stéarique.........	5,05
Gomme laque...........	12,35
Soufre................	12,90
Verre.................	14,00
Résine ou colophane	18,60
Mélange de colophane et d'argent divisé.......	9,65
Mélange de colophane et de cuivre divisé.........	8,96

Les moments calculés d'après ces résultats et en prenant pour unité celui du cylindre d'acide stéarique, sont les suivants :

Matière du cylindre.	Moment de la force induite.
Acide stéarique....	1,00000
Soufre..................	0,34014
Verre.	0,37137
Gomme laque...........	0,25341
Résine.................	0,10730
Mélange de résine et d'argent divisé..	0,32258
Mélange de résine et de cuivre divisé............	0,31630

Avant d'examiner la signification de ces résultats, il est nécessaire de se faire une idée de l'état d'un cylindre isolant induit. Quelle que soit la matière du cylindre, on trouve toujours que dès qu'il oscille en présence de la sphère inductrice, ses extrémités agissent comme celles d'un cylindre conducteur, c'est-à-dire comme si elles étaient chargées d'électricités contraires. L'expérience est facile à répéter en approchant peu à peu du cylindre isolant le pôle d'une pile sèche ou un cylindre de cire ou de verre élec-

trisé. Dès que l'expérience est finie et que la sphère inductrice est déchargée, on trouve que le cylindre est complétement désélectrisé. En prolongeant l'expérience pendant quelques minutes, je me suis assuré que le cylindre d'acide stéarique et celui de soufre continuent à donner pendant quelques secondes des signes d'électricités contraires à leurs deux extrémités; ces signes s'affaiblissent promptement et plus vite pour l'acide stéarique que pour le soufre. On peut répéter ces expériences sur des cylindres d'un plus grand diamètre, soutenus par un long manche de gomme laque. Il est facile alors de s'assurer, par le plan d'épreuve, qu'ils ne conservent aucune trace d'électricité dès qu'ils sont éloignés de la sphère inductrice. Si, pendant qu'ils sont soumis à l'induction, on les réchauffe à la flamme d'alcool, ce qui leur donne une certaine conductibilité, ils restent chargés d'électricité contraire à celle de la sphère.

On sait qu'une sphère de gomme laque non électrisée et fixée à l'extrémité du levier d'une balance de Coulomb est attirée par une sphère métallique électrisée et peut rester en contact avec elle pendant plusieurs jours, si l'air est très-sec, bien qu'on donne au fil une certaine torsion. La même chose arrive en employant une sphère métallique mobile et en présentant une sphère de gomme laque électrisée par frottement ou par le contact avec le bouton d'une bouteille de Leyde. L'expérience connue d'Epinus, que j'ai répétée et variée, est du même genre que la précédente. On touche une sphère métallique électrisée avec un morceau de gomme laque; selon la durée du contact et l'intensité de la charge, le corps isolant ne prend pas d'électricité, ou du moins se charge au point de contact d'électricité contraire à l'inductrice, ce point étant entouré lui-même d'un anneau d'électricité d'espèce contraire. En prolongeant le contact ou en employant une forte charge, le corps isolant se charge d'électricité de même espèce, et ceci arrive plus facilement

pour l'acide stéarique et pour le soufre que pour la gomme laque et la résine.

Ces résultats une fois admis, la seule manière plausible d'expliquer les effets obtenus avec les cylindres isolants est de supposer que leurs molécules agissent chacune comme une molécule conductrice, et que leur nature isolante conserve sur chacune d'elles les charges d'électricité développées par l'induction, ou du moins oppose une grande résistance au passage de l'électricité de l'une à l'autre; cette résistance est bien démontrée dans les corps isolants et pour des charges plus fortes que celles que l'on doit supposer développées par l'induction; chaque molécule du cylindre étant chargée d'électricités contraires à ses deux extremités, celui-ci doit agir comme le ferait un cylindre métallique sur la superficie duquel se distribueraient les deux électricités. La polarisation électrique moléculaire est ainsi la seule explication que l'on puisse donner de l'état d'un corps isolant soumis à l'induction.

Il résulterait de cette hypothèse qu'un corps est d'autant plus isolant que le degré de polarisation moléculaire qu'il prend dans les mêmes circonstances est faible. Pour confirmer cette conséquence, j'ai répété une expérience décrite dans le Mémoire déjà cité, et qui consiste à déterminer de combien diminue la charge d'une sphère d'une balance de Coulomb, lorsqu'on la met en contact avec une couche de matière isolante, et quelle est la perte d'électricité pour une certaine durée de contact. Dans une série d'expériences, j'ai placé la couche isolante à une petite distance de la sphère, et dans une autre série je l'ai mise en contact avec elle. Le résultat général a été que, dans les deux cas, la diminution de la répulsion est plus grande que celle qui a lieu après qu'on a ôté la couche isolante, d'où l'on déduit que cet effet n'est dû qu'en partie à la communication de l'électricité. La diminution produite dans la charge de la

sphère électrisée par la présence de la couche isolante est d'autant plus grande que la polarisation que comporte cette matière est plus grande, et que la masse est plus considérable. Je me borne à donner ici les résultats d'une série d'expériences dans lesquelles la couche isolante était une lame carrée de 55 millimètres de côté et épaisse de 12 millimètres; elle était tenue en contact avec la sphère electrisée de la balance pendant une durée de cinq minutes. Ces lames doivent être complétement désélectrisées; on les soutient par un long manche de gomme laque, et on les met en contact par leur centre avec la sphère; il est inutile d'ajouter que la plus petite altération de leur surface, une fente ou de petits corps adhérents suffisent pour altérer les résultats. Je ne donne pas les nombres trouvés pour la lame de verre à cause de leur peu de constance, ce qui est dû probablement à la couche d'humidité que se condense sur la surface de la lame. Ces expériences ont été faites avec une balance à fil très-fin et des charges électriques faibles. La charge initiale a toujours été donnée par 296 degrés de tension à 25 degrés de distance.

NOM DE LA SUBSTANCE de la lame.	DIMINUTION DE LA FORCE RÉPULSIVE.	
	Pendant le contact.	Après la 5e minute de contact la lame étant enlevée.
Acide stéarique...........		127°
Soufre....................	183°	50
Gomme laque............	149	89
Résine...................	100	25

L'air de la balance était assez desséché pour que la perte due à l'air seul durant cinq minutes ne correspondît qu'à 2 degrés de tension.

A l'occasion de ces expériences, il m'a paru utile de

confirmer un résultat que j'ai déjà trouvé, savoir la déperdition plus grande pour l'électricité négative que pour l'électricité positive pour un corps mis en contact avec une couche isolante. Avec la balance à fil fin, je n'ai pas trouvé de différence; mais avec la balance à fil de laiton que j'ai décrite, c'est-à-dire avec des charges électriques assez considérables, la différence s'est manifestée immédiatement: elle est d'autant plus grande que le pouvoir isolant de la couche est plus considérable. Avec l'acide stéarique, elle n'est pas sensible; elle est plus grande pour la gomme laque que pour le soufre et encore plus grande pour la colophane; en employant cette dernière substance, la perte d'électricité sur la sphère chargée d'électricité négative est triple de celle qu'elle éprouve lorsqu'elle est chargée d'électricité positive, toutes les circonstances restant les mêmes.

Je pense que cette différence de propagation des deux électricités dans les corps isolants peut expliquer le phénomène connu des figures de Lichtenberg. Ces figures, qui se produisent mieux sur la résine que sur tout autre corps isolant, montrent que l'électricité négative se propage uniformément autour des points que l'on a touchés, tandis que la positive se décharge par une multitude de ramifications qui prouvent que sa condensation est la condition nécessaire de sa propagation. Les apparences différentes de la décharge lumineuse des deux électricités semblent pouvoir s'expliquer de la même manière, en admettant entre les modes de propagation des deux électricités dans l'air la même différence que dans les corps isolants.

D'après les résultats exposés dans ce Mémoire, on ne saurait admettre, comme on l'a fait jusqu'ici en s'appuyant sur une seule expérience de Coulomb, que la quantité d'électricité dont se charge un conducteur ou sa capacité est indépendante du corps isolant qui l'entoure. Harris, Belli et principalement Faraday ont trouvé, comme nous l'avons déjà dit, que les quantités d'électricités contraires

que l'on trouve sur les armures d'une bouteille de Leyde, ou d'un carreau magique, dépendent de la nature du corps isolant qui les sépare; mais on a observé déjà que ce résultat pouvait provenir de ce que l'électricité se propage plus ou moins sur la superficie des corps isolants. Il convenait donc d'opérer sur un conducteur simple, isolé, entouré d'une couche isolante sans être en contact avec elle.

Il est d'abord très-facile de montrer, en employant un disque de laiton soutenu par une tige de gomme laque, qu'en approchant une couche de soufre épaisse et étendue au disque, l'électricité, sans éprouver de déperdition, ne reste plus distribuée comme elle l'était, mais se porte en plus grande quantité sur la face du disque voisine de la couche de soufre, et d'autant plus que la couche est plus rapprochée. J'ai commencé par m'assurer que le disque ne perd pas sensiblement d'électricité, en tenant, pendant quelques secondes, la couche du soufre tout près de l'une de ses faces et en la retirant ensuite. L'expérience se fait en touchant le disque avec un plan d'épreuve et en portant celui-ci dans la balance de torsion. En mettant la couche de soufre à la distance d'un demi-millimètre de la face du disque, les charges électriques trouvées avec le plan d'épreuve sur des points correspondants de la face tournée vers l'air et de la face opposée ont été 20 et 139.

Dans deux autres expériences où les surfaces étaient en contact, les charges ont été 6 et 85, et 5 et 98. Cette manière d'opérer suffit pour mettre en évidence le fait principal; mais elle ne peut conduire à des résultats précis, parce que la surface du soufre n'étant pas polie, la distance du disque au soufre est naturellement variable.

Je crois important de décrire en détail des expériences qui démontrent dans toutes ses particularités ce fait fondamental de la théorie de l'électricité.

Ces expériences ont été faites avec une balance de torsion dont le fil de laiton a $0^{mm},20$ de diamètre, est long de

$0^m,80$ et qui est tendu par un poids de 252 grammes : ce poids plonge en partie dans l'huile pour arrêter les oscillations. A l'intérieur de la caisse déjà décrite dans laquelle l'air est maintenu sec, est suspendue par deux longues tiges de gomme laque une sphère de laiton creuse de 100 millimètres de diamètre. A cette sphère est soudé un fil de laiton de 5 millimètres de diamètre, long de $0^m,14$, terminé par une petite sphère. J'ai préparé par la fusion deux masses de soufre rectangulaires qui avaient 85 millimètres de haut sur une base de 300 millimètres de côté. On plaçait dans le moule où l'on coulait le soufre, une sphère semblable à celle qu'on vient de décrire, de telle sorte qu'en plaçant l'un sur l'autre les deux morceaux de soufre, ils laissaient entre eux, au milieu de la masse isolante, un volume sphérique. Je pouvais aussi opérer, soit sur la sphère isolée dans l'air sec, soit sur cette même sphère entourée d'une couche épaisse de soufre ; la masse isolante était soutenue par des supports faits de la même matière. Pour désélectriser les morceaux de soufre et spécialement les parois de la cavité, il convient de réchauffer d'abord la masse dans un four, de fondre ensuite la superficie à la flamme d'alcool, puis de laisser refroidir dans l'air sec. Pour expérimenter sur la sphère métallique, on commence par donner une certaine charge à la boule d'argent mobile de la balance, puis on communique une charge constante à une boule métallique soutenue par un manche isolant qui se place vis-à-vis de la boule d'argent. La position que doit prendre la boule mobile et celle de la sphère fixe sont déterminées au moyen des fils micrométriques de deux lunettes fixes sur la balance. L'air de la balance est maintenu sec par de la chaux caustique et de l'acide sulfurique. J'ai pu heureusement faire ces expériences par un temps sec et froid, et j'ai réussi à obtenir des résultats d'une exactitude que l'on atteint rarement dans ce genre de recherches. Quand l'air n'était pas suffisamment sec, on interrompait

de temps en temps les expériences pour laisser la balance fermée. Chacune des expériences que je rapporte ici a été faite au moins quatre fois; le plus souvent j'ai retrouvé le même nombre, quelquefois une différence d'un demi-degré ou d'un degré au plus. La perte d'électricité par l'air, pendant la durée de l'expérience, était très-petite et négligeable. J'électrise la grosse sphère de la balance, et je mesure la force répulsive, puis je porte cette sphère dans la caisse où est suspendue l'autre sphère de laiton ; je touche le fil de laiton qui y communique et je reporte la sphère dans la balance. Avec la même charge initiale, la charge qui reste après le contact a été trouvée exactement la même dans quatre expériences faites à de longs intervalles ; la charge initiale était de 200 degrés, et la charge a pris le contact de 49 degrés.

J'ai répété l'expérience en employant la sphère entourée de soufre. Je ferai observer que la sphère ne touchait en aucun point la couche isolante, et que l'intervalle qui les séparait a toujours été en croissant à mesure qu'on était obligé de fondre la superficie pour la désélectrisation. La charge initiale étant toujours de 200 degrés, la charge trouvée après le contact a été de 16 degrés. Ainsi les charges correspondantes aux cas où la sphère est entourée d'air et de soufre sont entre elles comme 3 : 1. Dans le premier cas, il reste un quart de la charge ; dans le second un douzième. Ce rapport varie quand on diminue l'intervalle laissé entre la sphère et la couche de soufre ; en les disposant en contact ou extrêmement près l'une de l'autre, la charge observée après le contact se réduit à un cinquième de celle que l'on trouve si la sphère est entourée d'air.

Je suis arrivé au même résultat en opérant d'une autre manière. Après avoir chargé la sphère de la balance, je touche avec celle-ci la sphère isolée dans l'appareil. Immédiatement après je décharge la sphère, je touche de nouveau la sphère isolée avec la sphère de la balance, et je mesure

la charge enlevée. Dans quatre expériences j'ai trouvé que la charge était 27 degrés pour la sphère entourée d'air, et 7 degrés en l'entourant de soufre. Dans toutes les expériences la charge initiale était toujours 200 degrés.

L'expérience suivante démontre avec la même clarté que la capacité d'un conducteur est augmentée par une couche isolante qui l'enveloppe. J'électrise de la manière ordinaire la sphère isolée entourée de soufre, puis j'ôte la couche de soufre, et je la touche avec la sphère de la balance qui a été déchargée auparavant. Nous avons vu que la charge donnée par la sphère, lorsqu'elle est entourée de soufre, est de 7 degrés, et de 14°30′ lorsqu'elle est dans l'air. Dans le cas actuel, la sphère a été électrisée dans le soufre, c'est-à-dire dans des conditions qui lui permettaient de recevoir une charge plus forte que dans l'air. Par conséquent, en ôtant le soufre, la charge qu'elle communique doit être plus grande que dans tout autre cas; et, en effet, j'ai trouvé 35 degrés.

Enfin, l'expérience a été faite en électrisant la sphère dans l'air, puis en l'entourant de soufre et en mesurant la charge cédée à la sphère de la balance déchargée préalablement. L'électricité communiquée dans ce cas a été en si faible quantité, qu'elle n'a pu être mesurée, parce que la boule mobile ne pouvait pas se fixer à la distance voulue, mais plus près.

Je rapporterai encore le résultat que j'ai obtenu en comparant les charges données par la sphère entourée de soufre à divers intervalles de temps après son électrisation. En opérant sur la sphère mise en contact avec la couche de soufre, je lui ai communiqué une charge de 233 degrés, c'est-à-dire plus forte que celle habituellement employée. Au bout d'une seconde, la charge communiquée par cette sphère à la sphère de la balance a été de 9 degrés, après soixante secondes elle a été de 7 degrés, et après un intervalle de cinq minutes la charge n'était plus mesurable.

Les expériences qui ont été rapportées dans la dernière partie de ce Mémoire montrent :

1°. Que la quantité d'électricité que le même conducteur prend à un autre toujours également chargé, avec lequel on le met en contact, est beaucoup plus grande lorsqu'il est entouré de soufre que lorsqu'il est plongé dans l'air;

2°. Que si l'on électrise avec la même source le même conducteur entouré de soufre et entouré d'air, ce conducteur cède ensuite à un second, avec lequel on le touche, une quantité d'électricité beaucoup plus faible dans le premier cas que dans le second;

3°. Que la quantité d'électricité cédée par un conducteur qui a été électrisé dans le soufre, après qu'on a enlevé la couche de soufre, est plus grande que celle qu'il cède si on l'électrise et qu'on le touche dans l'air.

On déduit des expériences qui font l'objet de ce Mémoire les résultats suivants :

1°. Les effets produits par les cylindres isolants mis en présence d'un corps électrisé s'expliquent par la polarisation électrique *moléculaire*, telle que l'a admise Faraday. Les résultats obtenus avec des cylindres formés d'un mélange de matière isolante et d'une poudre métallique très-fine nous aident à concevoir ce qui a lieu dans les cylindres de matière isolante.

2°. Une substance est d'autant plus isolante que le degré de polarisation qu'elle comporte en présence d'une charge électrique donnée est plus faible.

3°. La quantité d'électricité dont un conducteur entouré de soufre ou de toute autre substance isolante se charge en le mettant en communication avec un autre conducteur, est au moins le double de celle qu'il prend lorsqu'il est entouré d'air. Les effets de la couche isolante de la bouteille de Leyde dépendent de cette propriété et de la pénétration de l'électricité dans l'intérieur des corps isolants.

MÉMOIRE

Sur les chaleurs spécifiques de la naphtaline à l'état solide et à l'état liquide et sur sa chaleur latente de fusion;

PAR M. ALLUARD,
Professeur au lycée de Clermont-Ferrand.

Etuve à vapeur donnant des températures constantes.

Les recherches de physique rapportées dans ce Mémoire ont été faites avec un appareil qui permet d'obtenir facilement des températures constantes à un dixième de degré près, et souvent des températures tout à fait invariables pendant des heures entières. Cet appareil, que j'appellerai *étuve à vapeur*, consiste en un vase ou cornue cylindrique en cuivre rouge, fermé par un couvercle boulonné et dont la disposition extérieure ne diffère pas essentiellement de celle du vase à double enveloppe qui sert à prendre le point 100 d'un thermomètre; de sorte que le cylindre intérieur ou l'étuve proprement dite remplie de vapeur est toujours séparée de l'atmosphère par un espace annulaire formant lui-même matelas de vapeur. On place au fond à peu près 2 litres d'un liquide pur, choisi de telle sorte que son point d'ébullition soit en rapport avec la température qu'on désire obtenir, et le principe de l'appareil consiste à faire bouillir le liquide en mettant la cornue en libre communication avec un espace de 25 litres, dans lequel on dilate ou l'on comprime de l'air, et à faire varier ainsi la température d'ébullition du liquide. La vapeur formée est condensée à mesure, et cette partie de l'appareil ne diffère pas de celle qui est destinée au même usage et fait partie d'un appareil employé par M. Regnault, dessiné *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome II, *Pl. III*, *fig.* 6.

La cornue a différents couvercles, auxquels sont adaptés soit un cylindre fermé par en bas et clos par en haut par un bouchon à tubulure centrale et à double paroi (comme celui de l'étuve à vapeur employée par M. Regnault dans ses *Recherches sur les chaleurs spécifiques*), soit des tubes en fer fermés par en bas et remplis de mercure.

La cornue de cuivre est soutenue par son couvercle sur un trépied en fer, muni de vis calantes, et dont les trois tiges sont réunies par une couronne de fer. Cette cornue est chauffée avec une lampe à gaz, entretenue au moyen d'un grand gazomètre de laboratoire de 1100 litres de capacité, d'où le gaz de l'éclairage est chassé sous pression constante par un courant d'eau qu'on règle à volonté. C'est à ce mode de chauffage qu'il faut attribuer la constance de la température dans le cylindre fermé, ou dans les tubes de fer remplis de mercure. En effet, j'ai eu l'occasion de me servir de cette étuve à vapeur, en la chauffant pendant des journées entières, depuis 6 heures du matin jusqu'à 6 heures du soir, et je puis assurer que la température accusée par mes thermomètres, sur la construction desquels on trouvera plus loin des renseignements, restait souvent tout à fait invariable pendant des heures entières, et qu'en tous cas il était toujours très-facile de maintenir ses variations à un dixième de degré, aussi longtemps qu'on le désirait.

En employant huit liquides différents, on peut obtenir, d'une manière constante, n'importe quelle température, depuis 35 degrés environ jusqu'à 220 degrés. Ces liquides sont l'éther sulfurique, le sulfure de carbone, l'esprit-de-bois ou alcool méthylique, l'alcool éthylique (ordinaire), l'eau distillée, l'alcool amylique, l'essence de térébenthine et la naphtaline fondue. En faisant bouillir, sous la pression atmosphérique, chacun de ces liquides amenés à l'état de pureté, on obtiendra très-facilement une température constante ; ce sera celle qui correspond à leur point d'ébullition. Si l'on fait varier un peu la pression, on obtiendra,

avec chacun d'eux, une température inférieure à son point d'ébullition, mais constante aussi, quand elle n'est pas bien éloignée de ce point d'ébullition. On pourra, par de faibles variations de pression, parcourir toute l'échelle thermométrique qui sépare les deux points d'ébullition des liquides pris dans l'ordre ci-dessus indiqué. Ainsi, avec le sulfure de carbone, qui bout vers 48 degrés à la pression atmosphérique, en diminuant la pression successivement jusqu'à 500 millimètres environ, on pourra produire et maintenir constantes toutes les températures depuis 48 jusqu'à 35 degrés. Il importe dans ces expériences de ne pas trop s'éloigner, pour chaque liquide, de son point d'ébullition; on se met ainsi à l'abri des effets de la viscosité des liquides, et la température est maintenue constante dans l'étuve bien plus facilement. Il y aurait même de l'avantage à augmenter un peu la pression dans l'appareil, afin d'avoir à la diminuer moins pour passer d'un point d'ébullition à un autre. Je n'ai pas pu le faire, faute d'une machine de compression.

Lorsqu'on emploie dans la cornue la naphtaline fondue, de manière à obtenir par des variations de pression des températures depuis 220 degrés jusqu'à 160 degrés, il est nécessaire, pour en condenser sa vapeur, de faire passer de la vapeur d'eau à 100 degrés dans le manchon qui entoure le tube à condensation. Comme cette substance fond à 80 degrés et bout à 220 degrés à la pression atmosphérique, l'expérience réussit bien.

Il y a plus : il n'est pas nécessaire, pour obtenir une température constante avec l'étuve à vapeur, de se servir des liquides chimiquement purs. En général, les liquides altérés par des mélanges avec d'autres pris en petites proportions, ont une ébullition régulière quand on les chauffe à la lampe à gaz. Ainsi, en mélangeant de l'alcool absolu avec quelques centièmes d'eau, on a un liquide dont le point d'ébullition est assez rapproché du point d'ébullition de l'alcool, et qui donne une température constante. Les tem-

pératures constantes dont j'ai eu besoin dans mes recherches sur les chaleurs spécifiques de la naphtaline, ont été produites par de l'esprit-de-bois du commerce, par de l'alcool amylique brut, tel qu'il sort des fabriques, et par de l'alcool amylique imparfaitement purifié. Tous ces liquides, chauffés au gaz, m'ont donné des températures que j'ai maintenues tout à fait constantes aussi longtemps que les expériences l'ont exigé. Comme ils absorbent avec la plus grande facilité la vapeur d'eau de l'air atmosphérique, et que le robinet situé près du manomètre était ouvert de temps en temps, on réunissait, avec des tubes en caoutchouc, au tube du robinet, des tubes en U remplis de fragments de chlorure de calcium. Le manomètre renfermant du mercure, il n'y avait plus de communication entre l'atmosphère et la cornue de cuivre, où se trouvait le liquide volatil, que par les tubes dessiccateurs.

Des thermomètres.

Les thermomètres dont je me suis servi pour faire mes expériences ont été construits par moi-même, en suivant scrupuleusement les procédés qui sont employés au laboratoire de physique du Collége de France. M. Regnault a eu la bonté, lorsque je travaillais sous sa direction, de me mettre au courant de tous les soins minutieux qu'il apporte à la confection de ces instruments de précision. Deux des thermomètres employés dans le cours de mes recherches, les thermomètres A et B, ont été construits au Collége de France; pour la construction des autres, j'ai employé la machine à diviser du lycée de Clermont, machine qui a été construite par M. Soleil, et la machine à diviser de la Faculté des Sciences, machine qui sort des ateliers de M. Perreaux. Je n'entrerai pas dans les détails de la construction des thermomètres, détails connus de tous les physiciens qui s'occupent de la chaleur, que M. Regnault a si bien décrits, plusieurs fois déjà, dans son cours du Collége de France,

et que M. Pierre a parfaitement résumés dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome V. Je dirai seulement que les divisions de mes thermomètres ont été gravées au gaz fluorhydrique, qui donne des traits très-déliés, faciles à observer avec des lunettes, et bien différents des traits plus gros que donne la dissolution d'acide fluorhydrique. Je dirai aussi quelques mots sur la construction des tables de correction qu'on dresse pour chaque thermomètre, après avoir terminé la graduation de la tige. Ces tables de correction servent à vérifier cette graduation, à mettre à l'abri des irrégularités de la vis de la machine, qui n'est jamais parfaite; en un mot, elles apprennent jusqu'à quel point la graduation a été bien faite. Tous mes thermomètres ont leur table de correction, qui est la moyenne de deux ou trois tables s'accordant entre elles, tables qui ont été construites au moyen d'un appareil de M. Regnault, qui n'est pas encore très-répandu, mais qui est connu de toutes les personnes qui ont été dirigées dans leurs travaux par cet éminent physicien. Cet appareil se compose de deux petites lunettes munies chacune d'un réticule, et glissant dans une même rainure métallique pratiquée sur une petite table de fonte. L'usage en a été décrit par M. Pierre dans le Mémoire cité ci-dessus. Enfin, quand les tiges ont été graduées, et que leur graduation a été soumise à la vérification donnée par les tables de correction, elles ont été confiées à M. Fastré, qui en a fait des thermomètres marquant la température entre les limites que je lui ai assignées.

Ces explications sur la construction de mes thermomètres pourront paraître inutiles; néanmoins je n'ai pas cru devoir les supprimer. Dans des recherches sur la chaleur, il importe qu'on sache quel degré de confiance on peut accorder aux instruments qu'on emploie à chaque instant, et sans la précision desquels aucune expérience ne peut avoir de valeur.

Point de solidification de la naphtaline.

La naphtaline employée dans mes expériences est celle qu'on retire des tuyaux de condensation des usines à gaz. Je l'ai purifiée moi-même avec le plus grand soin, en la faisant cristalliser deux ou trois fois d'abord par sublimation, et deux ou trois fois ensuite par dissolution dans l'alcool. Pour en préparer facilement de grandes quantités, j'emploie un cylindre en cuivre rouge de 3 décimètres de diamètre environ et de 6 centimètres de hauteur. Après y avoir introduit la naphtaline impure, on ferme ce cylindre avec un cercle en bois sur lequel on a collé une feuille de papier joseph préalablement mouillée et qui s'est tendue en séchant, et on le place sur un bain de sable. Au-dessus on suspend, au moyen d'une corde qui passe sur une poulie fixée au plafond du laboratoire, un vaste cylindre en carton d'un mètre de hauteur au moins et de 60 à 70 centimètres de diamètre. On colle dans l'intérieur de ce cylindre une ou deux couronnes en papier qui font saillie sur les parois et qui empêchent la naphtaline sublimée en lames très-minces et très-légères de retomber sur le vase de cuivre. Une pareille couronne ferme le cylindre de carton à sa partie inférieure, de sorte que ce cylindre recouvre le vase de cuivre sans le toucher. Au moyen de cette disposition, l'on obtient facilement 100 à 150 grammes de naphtaline sublimée, dont la vapeur s'est purifiée en passant à travers la feuille de papier joseph. La cristallisation de cette substance est très-belle; on l'obtient ainsi en lames minces souvent très-larges; c'est l'une des expériences les plus intéressantes qne l'on puisse faire dans un cours de chimie sur la cristallisation par volatilisation. Les ouvrages de chimie indiquent 79 degrés centigrades pour la température de fusion de la naphtaline; ils ne renferment aucune indication sur sa température de solidification, qu'on suppose naturellement être la même. J'ai dû soumettre cette température à une vérifi-

cation précise, et je l'ai fait par la méthode du refroidissement.

De la naphtaline pure a été fondue dans un tube de verre de 15 centimètres de longueur et de 2 centimètres de diamètre; puis on a introduit au milieu de la substance en fusion, et autant que possible suivant l'axe du tube, le thermomètre A. Ce thermomètre, qui, comme je l'ai déjà dit, a été construit avec la machine à diviser du Collége de France, porte les deux points fixes; la valeur du degré est égale à 4,1294 divisions; et comme les divisions ont à peu près 1 millimètre de longueur, on apprécie facilement un dixième de division, quand on les observe avec une lunette. Bien qu'on ait déterminé souvent ses points fixes, on n'a trouvé que des variations insensibles depuis plusieurs années qu'il est construit. C'est l'un des meilleurs de mes thermomètres. Il est presque inutile d'ajouter que ses points fixes ont été vérifiés au commencement et à la fin des expériences qui se rapportent à la solidification de la naphtaline. Ces expériences ont été faites de la manière suivante :

Le petit tube à naphtaline était porté dans l'étuve à vapeur employée par M. Regnault pour déterminer le point 100 des thermomètres. Quand le thermomètre A placé au milieu de la naphtaline fondue était devenu stationnaire, ce qui arrivait vers 99 degrés environ, ce tube était enlevé vivement de l'étuve, puis essuyé avec du papier buvard, et porté sur un bouchon troué et fixé sur un support au milieu d'une grande salle, loin d'objets pouvant exercer de l'influence sur lui.

Cela fait, j'observais aussitôt le thermomètre A avec une lunette de cathétomètre placée horizontalement à une distance de plus d'un mètre, et mobile le long d'une tige verticale, bien dressée par trois vis calantes. Cette observation se faisait rapidement, parce que le tube à naphtaline était placé dans le bouchon devant un repère, et que la lunette

avait été convenablement disposée. Je tenais à la main un chronomètre à pointage de M. Bréguet, je le rapprochais de la lunette, de manière à lire le thermomètre A au moment où l'aiguille des secondes passait aux n°s 60 et 30 des divisions du cadran. A ce moment, je lisais à haute voix l'indication du thermomètre, et un aide l'enregistrait tout de suite. De semblables observations étaient faites à chaque demi-minute, depuis 15 degrés à peu près au-dessus de la solidification de la substance jusqu'à 15 degrés au-dessous. Je me suis exercé à de nombreuses expériences, afin de les exécuter avec précision, et je suis arrivé facilement à des résultats concordants; et c'est de ces derniers que j'ai déduit la température de solidification de la naphtaline. Dans le but de contrôler ces résultats, j'ai construit la courbe du refroidissement sur des papiers réglés en prenant le temps pour abscisse, et la température pour ordonnée. Je ne citerai ici que les résultats de deux expériences; les autres sont identiques à ceux-ci.

Expérience du 19 *mai* 1858.

0′	96°,21	6°,49
0½	89,72	3,75
1	85,97	2,17
1½	83,80	1,68
2	82,12	1,08
2½	81,04	0,62
3	80,42	0,41
3½	80,01	0,29
4	79,72	0,15
4½	79,57	0,13
5	79,44	0,12
5½	79,32	0,11
6	79,21	0,10
6½	79,11	0,07
7	79,04	0,02
7½	79,02	0,00
8	70,02	
8½	79,04	La température remonte.
9	79,06	
9½	79,06	
10	79,08	
10½	79,08	
11	79,06	
11½	79,04	
12	79,00	0,05
12½	78,95	0,11
13	78,84	0,14
13½	78,70	0,17
14	78,53	0,36
14½	78,17	0,58
15	77,59	0,83
15½	76,76	1,16
16	75,60	1,41
16½	74,19	1,74
17	72,45	1,86
17½	70,59	
18	»	
18½	66,49	2,03
19	64,46	2,05
19½	62,41	1,81
20	60,60	

Expérience du 20 *mai* 1858.

0′	95°,53	3°,74
0½	91,79	3,38
1	88,41	2,88
1½	85,53	2,27
2	83,26	1,49
2½	81,77	0,89
3	80,88	0,53
3½	80,35	0,35
4	80,00	0,29
4½	79,71	0,14
5	79,57	0,12
5½	79,45	0,11
6	79,34	0,10
6½	79,23	0,09
7	79,14	0,08
7½	79,06	0,04
8	79,02	0,00
8½	79,02	La température remonte.
9	79,06	
9½	79,14	
10	79,18	
10½	79,18	
11	79,18	
11½	79,16	
12	79,14	
12½	79,11	
13	79,04	
13½	79,00	0,08
14	78,92	0,15
14½	78,77	0,14
15	78,63	0,29
15½	78,34	0,54
16	77,80	0,80
16½	77,00	1,27
17	75,73	1,58
17½	74,15	1,80
18	72,35	2,11
18½	70,24	2,40
19	67,84	2,31
19½	65,53	2,11
20	63,42	

On voit par ces tableaux que la vitesse du refroidissement a été en diminuant régulièrement jusqu'à la 8e minute dans la seconde expérience, et jusqu'à 7 minutes et demie dans la première. A partir de cet instant, la chaleur dégagée par la solidification a commencé à troubler la loi du refroidissement; dans chaque expérience, la température est restée stationnaire pendant deux minutes environ, puis elle est remontée un peu dans la première expérience, et beaucoup plus dans la seconde, où l'appareil avait été légèrement remué au moment de la solidification. Vers la 13e minute, le refroidissement reprend sa marche régulière, comme on le reconnaît en construisant les courbes. Ainsi, pendant cinq minutes environ, la chaleur latente de fusion de la naphtaline, qui redevient sensible au moment de la solidification, s'oppose au refroidissement de la substance, qui se trouve à 60 degrés au-dessus de la température ambiante. Ce fait indiquait que cette chaleur latente devait être assez grande; et en effet, nous avons trouvé plus tard qu'elle est supérieure à 35 calories.

La température brute donnée par le thermomètre A s'est trouvée égale à 79°,02. La correction, pour la portion de ce thermomètre qui n'était pas plongée dans la naphtaline fondue, a été faite au moyen de la formule

$$\frac{nd}{6300 - n},$$

en désignant par n la longueur du mercure non plongé, longueur mesurée en degrés, par d la différence entre la température brute du bain et la température de la tige, et par $\frac{1}{6300}$ le coefficient de dilatation du mercure dans le cristal.

Le thermomètre placé dans l'air à côté du thermomètre A a marqué 20 degrés, de sorte que l'on a eu $d = 59,02$, et $n = 94$. La grandeur de la valeur de n tient à ce que le zéro du thermomètre A se trouvait au-dessus du niveau de

la naphtaline fondue. Ces valeurs de *d* et de *n* substituées dans la formule donnent 0,8945 pour la correction; il en résulte le nombre 79°,91 pour la température de solidification de la naphtaline. Remarquons d'abord que la température de fusion indiquée dans les ouvrages de chimie est celle que donnent mes expériences, sans la correction qui vient d'être développée, et qui l'augmente de près d'un degré. Cette température n'était donc pas connue avec assez d'exactitude pour les recherches de physique, surtout pour celles où l'on se propose de déterminer la chaleur latente de fusion.

On sait aujourd'hui que certains corps, et particulièrement les corps gras, se solidifient à une température notablement différente de celle de la fusion. Ainsi, d'après M. Berthelot, la monomargarine fond à 56 degrés et se solidifie à 49 degrés; d'après M. Duffy, le palmitine fond à 61°,5 et se solidifie à 45°,5; d'après M. Bouis, le beurre de cacao fond à 30 degrés et se solidifie à 23 degrés. Enfin, on sait aussi que M. Chevreul a observé que l'éthal fondu dans un tube revient à l'état solide à 48 degrés, tandis que, lorsqu'il a été fondu sur l'eau, il se solidifie à 51 degrés. Ce retard dans le point de solidification s'explique en admettant que certains corps absorbent, emmagasinent, une certaine quantité de chaleur variable avec la température où on les porte, et qu'ils n'abandonnent ensuite que très-difficilement, à cause de leur mauvaise conductibilité. Aussi m'a-t-il semblé nécessaire de faire des expériences sur la température de fusion de la naphtaline, par la méthode du réchauffement.

Les expériences ont été faites de la manière suivante: Un cylindre de verre effilé en pointe ouverte par le bas recevait préalablement de la naphtaline fondue et un thermomètre dans son axe. La naphtaline une fois solidifiée, on engageait la pointe ouverte dans un tube récipient capable de contenir la naphtaline que s'écoulerait plus tard pendant

sa liquéfaction. Le tout étant enveloppé d'un tube de zinc était plongé dans l'étuve à vapeur d'eau de M. Regnault, servant à la détermination du point 100 des thermomètres, et l'on suivait la marche ascendante du thermomètre A avec la lunette et le chronomètre à pointage, de la même manière qu'on avait observé sa marche descendante, dans la méthode du refroidissement. Je ne donnerai pas les détails de ces expériences, qui offriraient peu d'intérêt. Je dirai seulement que le thermomètre mettait 23 à 25 minutes à monter à la division 419,1, ce qui correspond à 79°,63, et qu'alors il restait stationnaire pendant près de 10 minutes : c'était le moment où la substance fondait dans le premier tube, et tombait dans le second, au fur et à mesure que la fusion se faisait. Le fait suivant montre toute la sensibilité de ce procédé : plusieurs fois, vers la fin de l'expérience, lorsque le thermomètre fut mis à nu, sur une largeur de quelques millimètres carrés, par de la naphtaline fondue, il en est monté tout de suite à 419°,4.

La correction relative à la portion de la tige du thermomètre non plongée dans la naphtaline s'est faite par le procédé décrit ci-dessus. Le thermomètre voisin de la tige du thermomètre A a marqué 43 degrés, de sorte que l'on a eu $n = 65°,44$ et $d = 36°$, ce qui a donné 0°,37 pour la correction; et comme le thermomètre A accusait 79°,63, il en résultait 80°,0 pour la température de fusion de la naphtaline. J'ai déjà trouvé 79,91 pour la température de solidification. On peut donc admettre qu'il n'y a pas de différence sensible entre les températures de fusion et de solidification de cette substance, ce qui arrive ordinairement pour les corps qui, comme la naphtaline, passent brusquement de l'état liquide à l'état solide. Enfin, je ferai une dernière remarque, à propos de la solidification de ce corps, c'est que, pendant le cours de mes nombreuses expériences, je n'ai pas eu l'occasion de constater un seul cas de surfusion.

De la chaleur spécifique de la naphtaline à l'état solide.

La méthode des mélanges a été exclusivement employée dans le cours de toutes mes recherches; elle est directe, n'admet aucune pétition de principe, et me semble préférable aux divers autres procédés calorimétriques proposés dans ces dernières années. Il est vrai qu'elle exige une foule de précautions minutieuses, sans lesquelles on est exposé à des perturbations qui conduisent à des résultats très-erronés; mais il est vrai aussi qu'elle a été mise en pratique plus souvent que les autres, qu'elle a été mieux étudiée, et que, grâce aux travaux de M. Regnault, on peut l'employer avec plus de sûreté.

J'ai déterminé d'abord avec soin la valeur en eau du vase des mélanges et de ses accessoires, qui étaient le thermomètre et un petit agitateur à palettes. Cette détermination a été faite avec l'appareil des chaleurs spécifiques de M. Regnault, en employant les précautions et le mode de correction qu'il a décrits récemment dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLVI, page 257, dans un Mémoire sur la chaleur spécifique de quelques corps simples. Dans toutes mes expériences, l'eau qu'on versait dans le vase des mélanges était pesée dans la grande balance, système Fortin, de la Faculté des Sciences, balance qui pèse 1 kilogramme à 3 milligrammes près. Cette eau était placée dans une fiole à médecine, de manière que son niveau atteignît un trait d'affleurement marqué sur le col étroit de cette fiole. La fiole remplie d'eau était mise sur l'un des plateaux de la balance, et l'on ajoutait des poids marqués de manière à faire équilibre à la tare. Cette tare était un vase de même volume que la fiole, renfermant un peu plus d'eau, et fermé par un bouchon recouvert du mastic résineux qui sert à recouvrir les bouchons des tubes en U. La fiole à médecine remplie d'eau était placée dans un seau renfermant de l'eau froide, pour la refroidir de quelques degrés, suivant les

expériences que l'on devait faire. Lorsque l'eau avait été versée dans le vase des mélanges, et avait servi à la détermination d'une chaleur spécifique, on pesait de nouveau la fiole à médecine avec l'eau qui y était restée, en se servant de la même tare, et l'on avait ainsi exactement le poids de l'eau employée. Pendant toutes ces manipulations, la fiole à médecine était fermée par un bouchon recouvert d'une feuille d'étain ; et la tare employée donnait une pesée très-exacte, puisqu'elle annulait l'influence de l'air.

Voilà pour les pesées de l'eau du vase des mélanges. Je passe à la manière de faire les expériences.

Dès que l'eau froide avait été versée dans le vase des mélanges, on observait le thermomètre qui y était plongé, thermomètre dont le degré égale $8^d,516$, chaque division ayant près de 1 millimètre de longueur; on observait, dis-je, ce thermomètre avec une lunette de cathétomètre, maintenue horizontale et mobile le long d'une tige verticale. On appréciait facilement un dixième de division avec la lunette. Le chronomètre à pointage de M. Bréguet était mis en marche, et au commencement d'une minute, un signal étant donné, un aide commençait à mettre en mouvement l'agitateur à palettes. Je suivais la marche ascendante du thermomètre, au moyen de la lunette, et j'enregistrais ses indications de minute en minute pendant trois minutes. Alors le vase aux mélanges ou calorimètre d'eau était amené rapidement sous l'étuve où la substance soumise à l'expérience se trouvait exposée depuis plusieurs heures à une température bien déterminée et connue. Le registre de l'étuve étant retiré, la substance était descendue dans le calorimètre, puis on ramenait celui-ci où il était d'abord, ce qui était facile au moyen d'un repère. Toute cette manœuvre n'exigeait qu'environ trois quarts de minute, et quelquefois moins, de sorte qu'à la fin de la quatrième minute le calorimètre était ramené à sa position première, et avec la lunette on pouvait observer la tempé-

raturesur son thermomètre. Une rainure avait été pratiquée au contour du bouchon qui porte le thermomètre de l'étuve à vapeur; le fil qui soutenait la corbeille ou le vase qui renfermait la substance, traversait cette rainure, qu'on fermait avec une cheville de bois; au moment de l'expérience, l'on enlevait la cheville, pendant qu'on retirait le registre, et la corbeille tombait dans le calorimètre, sans qu'il fût nécessaire de toucher au thermomètre. — A partir de la quatrième minute, on observait le thermomètre du calorimètre, en notant ses indications de minute en minute : pendant ce temps, l'aide agitait la corbeille ou le vase qui contenait la substance, depuis le retour du calorimètre à sa position première. Enfin, depuis la première minute, un deuxième aide, suivant avec une lunette horizontale la marche d'un thermomètre placé dans l'air à côté du calorimètre, indiquait à haute voix son observation au signal que je faisais à chaque minute. Cinq secondes avant le commencement de chaque minute, j'appelais à haute voix *un*, et au commencement de chaque minute, lorsque l'aiguille des secondes du chronomètre passait devant la division 60, je prononçais *deux*. Alors, on relevait au même moment la température de l'air et celle du calorimètre; je les notais moi-même. J'avais alors tous les éléments pour faire la correction de la température du calorimètre.

Soient :

m, le poids en grammes de la substance soumise à l'expérience;

c, sa chaleur spécifique;

b, la valeur en eau de la corbeille ou du vase qui renferme la substance;

T, la température indiquée par le thermomètre A, corrigée pour la portion de la colonne qui se trouve en dehors;

θ, la température du calorimètre à la fin de la septième minute;

$\Delta\theta$, l'élévation de température du calorimètre, observée entre la fin de la troisième minute et celle de la septième ;

$\Delta\theta'$, l'élévation qu'il aurait subie s'il n'avait pas été influencé par les causes perturbatrices extérieures ;

p, le poids en grammes de l'eau versée dans le calorimètre : nous avons indiqué comment on déterminait ce poids ;

k, la valeur en eau des accessoires du calorimètre, c'est-à-dire de la partie plongée du thermomètre et du petit agitateur.

On aura

$$(31) \qquad (mc + b)(T - \theta) = (p + k)\Delta\theta'.$$

La correction relative à la température du calorimètre est, comme on le sait, l'un des points les plus importants de l'emploi de la méthode des mélanges ; je l'ai pratiquée en suivant la marche décrite par M. Regnault dans le Mémoire que je viens de rappeler, pour les corps mauvais conducteurs. En effet, la naphtaline ne conduit pas bien la chaleur ; le thermomètre du calorimètre mettait ordinairement de trois à huit minutes à atteindre sa température stationnaire.

Voici les expériences qui ont servi à trouver la valeur en eau du vase des mélanges et de ses accessoires. On a opéré avec $600^{gr},582$ de plomb pur coulé en petits fragments ; on en a rempli une petite corbeille en laiton, dont la valeur en eau était connue, et égale à $1^{gr},17$. Les données des deux expériences faites sont :

	I.	II.
m	600,582	600,582
c	0,0314	8,0314
b	1,17	1,17
T	97°,63	97°,63
θ	23°,83	23°,83
$\Delta\theta'$	3°,32	3°,32
p	439,712	440,110

La première expérience a donné $k = 5,4945$, et la seconde $k = 5,0966$. La moyenne est $k = 5,2955$. Le poids du vase des mélanges et de l'agitateur, qui sont l'un et l'autre en laiton, est de $47^{gr},0$; en prenant 0,0939 pour la chaleur spécifique du laiton, on a 4,4527 pour leur valeur en eau. Retranchant cette valeur calculée de celle qui résulte des expériences, on obtient 0,8428 pour la valeur en eau du thermomètre du calorimètre. Ce résultat s'accorde avec celui que donne le calcul, et qu'on a pu avoir de la manière suivante. M. Fastré, qui a construit ce thermomètre, m'avait donné le poids du mercure contenu, $12^{gr},694$. Connaissant les dimensions extérieures du thermomètre, on a pu en conclure le poids du verre qui plongeait ordinairement dans l'eau; ce poids était de $2^{gr},1$. En prenant 0,198 et 0,033 pour les chaleurs spécifiques du verre et du mercure, on a trouvé pour la somme des valeurs en eau du mercure et de la portion du verre du thermomètre le nombre 0,834, qui diffère très-peu de 0,8428, résultat des expériences.

Pour obtenir la chaleur spécifique de la naphtaline, je l'ai d'abord fondue et coulée dans de petits tubes en verre très-mince, que je fermais à la lampe à alcool. La faible densité de la naphtaline, qui est presque égale à l'unité, m'a forcé de renoncer à ce moyen : je n'aurais pu opérer que sur de trop petites quantités de cette substance. Alors j'ai fait construire par un ouvrier habile deux petites boîtes cylindriques d'inégale grandeur avec des feuilles de laiton minces : ces boîtes ont la forme des corbeilles de l'appareil des chaleurs spécifiques, on peut facilement placer un thermomètre à leur centre. Ces boîtes ont été construites avec soin avec des feuilles de laiton agrafées et soudées. Une petite ouverture ayant à peine un centimètre de diamètre était laissée sur la base supérieure, pour y introduire la naphtaline fondue; le petit couvercle qui devait fermer cette ouverture était taillé à l'avance. La plus petite boîte *sera désignée* par le n° 1, et la plus grande par le n° 2. La

hauteur de la boîte n° 1 est de 31 millimètres; le diamètre de la cavité cylindrique B où se met le thermomètre est de 23 millimètres; et l'épaisseur du compartiment A qui reçoit la substance fondue est de 13 millimètres. Les dimensions de la boîte n° 2 sont les mêmes, si ce n'est la hauteur, qui égale 5 centimètres. Aussi la première renferme-t-elle $41^{gr},3525$ de naphtaline, tandis que la seconde en contient $69^{gr},6675$. Chaque boîte a été construite avec les précautions suivantes. La feuille de laiton et la soudure qui devaient être employées par l'ouvrier étaient pesées séparément par nous-même dans une balance de précision; l'ouvrier travaillait au-dessus d'une feuille de papier blanc de manière à recueillir toutes les rognures de laiton et les débris de la soudure. De nouvelles pesées des restes du laiton et de la soudure apprenaient le poids des matières employées. En pesant la boîte toute construite, on savait si rien ne s'était égaré, et s'il n'y avait eu aucune perte. On arrivait ainsi à connaître exactement le poids du laiton de la boîte, et le poids de la soudure employée dans sa confection. La soudure dont on s'est servi était formée de 1 équivalent de plomb et de 1 équivalent d'étain; sa chaleur spécifique était donc 0,04073. J'avais ainsi tous les éléments nécessaires pour calculer la valeur en eau de chaque boîte. On a trouvé pour la boîte n° 1 :

La valeur en eau du laiton de la boîte.... = $2^{gr},70657$
La valeur en eau de la soudure de la boîte. = $0^{gr},05779$

La valeur en eau de toute la boîte........ = $2^{gr},76436$

Le nombre 0,05779 renferme aussi la valeur en eau de la soudure du couvercle de la boîte. Pour avoir le poids de cette soudure, on pesait la boîte remplie de naphtaline avec le couvercle libre, puis on la pesait après y avoir fait souder le couvercle. La différence de poids donnait le poids de la soudure employée pour fixer le couvercle. J'assistais moi-même à cette opération, afin d'être bien sûr que pendant

cette opération la substance restait intacte dans la boîte. Il y a plus : pour éviter les effets de dilatation de la naphtaline, la boîte n'en était qu'imparfaitement remplie, et la soudure du couvercle ne se faisait que pendant la fusion de la substance qui était portée à près de 100 degrés au moyen d'un bain-marie.

Nous avons vu que la valeur en eau de la boîte n° 1 était 2,76436, résultat du calcul. Je n'ai pas hésité à soumettre ce résultat au contrôle de l'expérience. J'ai fait construire une boîte en laiton tout à fait semblable à la boîte n° 1, mais sans base supérieure qui la fermât en haut. J'y ai ajouté de petits fragments de laiton et de soudure, de manière à avoir en laiton et en soudure le même poids que dans la boîte n° 1. Enfin, on mit dans cette boîte sans couvercle $63^{gr},8175$ de plomb pur coulé en petits fragments, et le tout fut placé dans l'étuve à vapeur d'eau de l'appareil des chaleurs spécifiques. Deux expériences faites avec ce poids de plomb ont eu pour but de déterminer la valeur en eau de la boîte n° 1, valeur qui est représentée par b dans l'équation (31). Voici les données de ces expériences :

	I.	II.
m..........	63,8175	63,8175
c...........	0,0314	0,0314
T...........	$97^{\circ},44$	97,39
θ..........	$22^{\circ},35$	21,90
$\Delta\theta'$.........	$0^{\circ},93$	$0^{\circ},94$
p...........	$375^{gr},310$	$574^{gr}.308$
k...........	5,2955	5,2955
$p+k$.......	380,6055	379,5035

La première expérience a donné $b = 2^{gr},70999$, la seconde $b = 2^{gr},7217$.

Une troisième expérience a été faite avec un autre poids d'eau et un autre poids de plomb. Les données sont :

	III.
m.............	103,961
c.............	0,0314
T.............	97°,39
θ.............	21°,64
$\Delta\theta'$.............	1°,09
p.............	425.131
k.............	5,2955
$p+k$.........	430,4265

On en déduit $b = 2^{gr},9224$.

La moyenne de ces trois opérations est 2,7847. On se rappelle que le calcul a donné 2,76436. Aussi, pour les boîtes n° 2 et n° 3, qui ont été construites avec les mêmes soins que la boîte n° 1, je me suis contenté de chercher leur valeur en eau par le calcul, ainsi qu'il a été expliqué pour la boîte n° 1. On a trouvé $b = 3,8625$ pour la boîte n° 2, et $b = 2,874$ pour la boîte n° 3.

Connaissant la valeur en eau du calorimètre, y compris ses accessoires, et des boîtes de laiton qui renfermaient un poids déterminé de naphtaline, je me trouvais en mesure de chercher la chaleur spécifique de cette substance, à l'état solide. Avant d'entrer dans la description des expériences qui s'y rapportent, je dirai pourtant, pour qu'on juge mieux des difficultés que j'ai rencontrées, qu'après avoir fait construire la boîte n° 1, voulant opérer sur un poids plus fort de naphtaline, et diminuer la valeur en eau de la boîte, j'en ai fait construire une autre plus grande avec une feuille de laiton plus mince. Après y avoir introduit la naphtaline et avoir soudé son couvercle, cette boîte formait presque un flotteur, qu'il était très-difficile d'agiter dans le calorimètre, et qu'il fallut laisser de côté par cette raison.

Trois séries d'expériences ont été exécutées dans le but de trouver la chaleur spécifique de la naphtaline à l'état solide. La première série comprend sept expériences faites

sur la substance portée à 65 degrés, c'est-à-dire à 15 degrés au-dessous de sa température de fusion; la seconde en comprend quatre faites sur la substance amenée à 0 degré; et la troisième en renferme trois faites sur la substance abaissée à 26 degrés environ au-dessous de zéro. Dans les expériences des deux premières séries, je me suis servi tour à tour des boîtes n° 1 et n° 2, qui contenaient l'une $41^{gr},3525$, et l'autre $64^{gr},145$ de naphtaline. Dans les expériences de la troisième série, j'ai été obligé de prendre une autre boîte; on verra bientôt pourquoi.

La naphtaline solide est un corps très-mauvais conducteur de la chaleur, et il faut un temps très-long pour que l'équilibre de température s'établisse dans toute sa masse, et j'aurais été très-embarrassé d'opérer sur la naphtaline solide et chauffée à une température invariable entre 60 et 80 degrés, si je n'avais pas eu à ma disposition mon étuve à vapeur. Le reste de l'opération ne différait pas d'ailleurs essentiellement de celle que M. Regnault a décrite dans son Mémoire sur les chaleurs spécifiques.

Deux expériences ont été faites avec la boîte n° 1, vers 65 degrés, dans l'étuve à vapeur d'esprit-de-bois. Cette boîte restait dans l'étuve quatre heures au moins; on ne l'en retirait pour la plonger dans le calorimètre qu'une heure et demie après que le thermomètre A était devenu stationnaire. Ainsi que je l'ai déjà dit, pendant tout ce temps, ce thermomètre ne variait pas d'un dixième de degré, et avec un peu d'habitude on le maintenait tout à fait invariable, pendant des heures entières, en réglant convenablement la lampe à gaz. On connaissait donc avec exactitude la température de la naphtaline, à l'instant où on la plongeait dans le bain d'eau froide. Avec les données suivantes substituées dans la formule (31) :

	I.	II.
m	41,3525	41,3525
b	2,7847	2,7847
T	64°,87	64°,95
θ	22,25	22,36
$\theta' - t$	2°,0	1°,93
$p + k$	348,2658	348,2158
J'ai obtenu c	0,32785	0,323427

Afin d'avoir une plus grande variation de température dans le calorimètre, j'ai préféré employer la boîte n° 2, qui contenait plus de naphtaline. Cette boîte demeurait au moins quatre heures dans l'étuve à vapeur; avec elle j'ai fait cinq expériences.

	III.	IV.	V.	VI.	VII.
m	64gr,145	64,145	64,145	64,145	64,145
b	3,8625	3,8625	3,8625	3,8625	3,8625
T.. ..	64°,45	64°,63	64°,72	64°,96	64°,95
θ	24°,36	23°,95	24°,0	23°,0	23°,53
$\theta' - t$..	2°,36	2°,53	2°,55	2°,62	2°,60
$p + k$..	421,8478	394,9758	394,8548	395,6598	395,4358
c	0,32513	0,32086	0,32522	0,32493	0,32685

On remarquera que tous ces résultats s'accordent assez entre eux, et que les plus grandes différences ne s'élèvent qu'à quelques millièmes. Cet accord est dû, je le crois, à l'avantage qu'a présenté mon étuve à vapeur de pouvoir porter la naphtaline à la température de 65 degrés environ, et de la maintenir constante pendant des heures entières, de sorte que toute la masse de cette substance était bien à la même température, malgré sa faible conductibilité de la chaleur.

La moyenne des sept expériences que je viens de décrire est 0,3249; c'est le nombre que j'adopterai pour la chaleur spécifique de la naphtaline à l'état solide, entre 20 et 60 degrés.

La deuxième série des expériences embrasse celles qui

ont été faites à o degré, et qui sont au nombre de quatre. Le thermomètre qui a servi dans les basses températures a 620 divisions de près d'un millimètre de longueur ; il peut marquer depuis — 40 degrés jusqu'à + 30 degrés, son degré est égal à 7,4477 divisions. Je l'appellerai thermomètre 3. Plongé dans la glace fondante, il a marqué $402^d,0$. On a déterminé un autre point fixe, en le comparant au thermomètre B, thermomètre qui a été construit au Collége de France, et dont on avait vérifié les points fixes tout récemment. Le thermomètre 3 et le thermomètre B, dont les réservoirs ont même longueur et presque même épaisseur, ont été mis dans un bain d'eau de 45 litres, les réservoirs étant dans la même couche. La comparaison a été faite le matin de bonne heure, avant que la température variât dans la salle très-vaste où se trouvait le bain d'eau, les thermomètres ayant été disposés la veille. La lecture des thermomètres était faite avec une lunette de cathétomètre maintenue horizontalement. Le thermomètre B marquait $123^d,7$ ou $19^o,12$, tandis que le thermomètre 3 marquait $544^d,4$; on a donc pour ce dernier thermomètre $544^d,4 - 402^d,0$ ou $142^d,4 = 19^o,12$. On a déduit : $1^o = 7^d,4477$ et $1^d = 0^o,13427$. Plusieurs déterminations de ce genre ont été faites, et ont donné les mêmes résultats.

Pour refroidir la naphtaline à près de o degré, j'ai fait construire une sorte d'étuve à glace. Le cylindre central renfermait les boîtes à naphtaline et, le thermomètre plongeant jusqu'au milieu de ces boîtes, les deux cylindres à enveloppes concentriques étaient remplis de glace pilée avec un écoulement ménagé pour égoutter cette glace.

Le zéro du thermomètre étant hors de l'étuve, il y avait une correction à faire pour la partie de la tige qui ne plongeait pas dans l'étuve. Cette correction, faite par la formule déjà indiquée, s'élevait à $0^o,14$.

Les quatre expériences faites avec l'appareil que je viens de décrire ont donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.
m.........	41,3525	41,3525	64,145	64,145
l.........	2,7847	2,7847	3,8625	3,8625
T.........	0°,21	0°,84	0,58	0,58
θ.........	21°,03	20°,47	18,69	18,73
$t - \theta$......	0°,75	0°,71	1,12	1,12
$p + k$.....	445,2165	445,2095	395,1758	395,2808
c.........	0,320496	0,32167	0,320786	0,320048

Dans les expériences I et II, on s'est servi de la boîte n° 1. Comme on n'obtenait ainsi qu'une faible élévation de température dans le calorimètre, ce qui est un inconvénient, on a employé dans les deux autres la boîte n° 2, et un poids d'eau un peu moindre. On remarquera aussi un abaissement de température plus grand dans l'expérience I; cela tient à ce que l'étuve A était d'abord disposée un peu autrement que je l'ai décrite, quand cette expérience a été faite.

La moyenne des quatre résultats rapportés ci-dessus est 0,32075; telle est la chaleur spécifique de la naphtaline vers la température de 0 degré. Nous l'avons trouvée égale à 0,3249 entre 20 et 65 degrés.

Enfin trois expériences ont été faites sur la naphtaline à de basses températures avec un appareil que M. Regnault a décrit dans les *Annales de Chimie et de Physique*, tome XLVI, page 270.

Le thermomètre 3, qui a servi dans ces expériences, ayant son zéro placé très-haut sur la tige, on pouvait lire facilement ses indications. Le mercure ne dépassait le bouchon que d'une vingtaine de divisions; alors il n'y avait pas de correction à faire pour la tige. Les boîtes à naphtaline n° 1 et n° 2 étant trop grosses pour être suspendues librement dans le tube de laiton qui constitue l'étuve à basse température, j'ai été obligé de faire construire une troisième boîte de même forme, mais d'un diamètre moindre. Trois petits anneaux furent soudés à chacune de ses bases, de manière à pouvoir maintenir cette boîte au milieu du tube de

laiton au moyen de fils tendus attachés l'un au bouchon, et l'autre en dehors de l'étuve. Cette boîte renfermait 48gr,677 de naphtaline; sa valeur en eau était 2gr,874. Voici les résultats que j'ai obtenus :

	I.	II.	III.
m.........	48,677	48,677	48,677
l.........	2,874	2,874	2,874
T.........	—25°,99	—25,92	—25°,97
θ.........	18°,09	18,02	17°,20
$t-\theta$.......	1,98	1,98	2°,0
$p+k$......	395,1038	395,4258	394,1468
c..........	0,305553	0,307013	0,316088

Ces résultats sont un peu faibles, du moins les deux premiers. Dans l'expérience III, le minimum de température s'est maintenu plus longtemps que dans les autres, et l'on a trouvé un nombre plus fort. La moyenne est $c = 0,309551$, nombre probablement un peu inférieur à ce qu'il doit être. Il est vrai que la température ambiante étant près de 20 degrés, j'ai opéré dans des circonstances défavorables. Quoi qu'il en soit, on voit combien il est difficile de déterminer avec exactitude la chaleur spécifique d'une substance fusible au-dessous de 100 degrés et conduisant mal la chaleur. C'est dans ces conditions que l'étuve à vapeur à température constante peut rendre service; et les résultats qu'elle m'a donnés pour la chaleur spécifique de la naphtaline à l'état solide sont ceux que je préfère.

De la chaleur spécifique de la naphtaline à l'état liquide et de sa chaleur latente de fusion.

Toutes les expériences entreprises dans le but de déterminer la chaleur spécifique de la naphtaline à l'état liquide, et sa chaleur latente de fusion, ont été faites avec mon étuve à vapeur, qui m'a permis de surmonter une partie des difficultés attachées à ce genre de recherches. Elles

se groupent naturellement en trois séries. La première comprend celles qui ont été faites à 126 degrés, la seconde celles qui ont été faites à 100 degrés, et la troisième celles qui ont été faites à 87 degrés. Chacune d'elles renferme dix expériences, exécutées cinq avec la boîte n° 1, et cinq avec la boîte n° 2.

Je me suis servi d'alcool amylique pour obtenir la température de 126 degrés, à laquelle la naphtaline a été portée dans les dix expériences de la première série. Cet alcool avait été préparé en agitant, à plusieurs reprises, avec de l'eau l'alcool brut de pommes de terre du commerce, décantant l'huile surnageante, la desséchant à l'aide du chlorure de calcium, et la distillant avec l'appareil de M. Wurtz, de manière à fractionner les produits de la distillation. Je n'avais pas à ma disposition une assez grande quantité d'alcool du commerce, pour recueillir un litre et demi à deux litres d'alcool pur bouillant à 130 degrés : j'ai dû mêler deux produits séparés à la distillation, afin d'avoir un litre et demi de liquide à mettre dans la cornue de cuivre de l'étuve à vapeur. Ce liquide entrait en ébullition à 126 degrés environ, et me donnait des températures invariables, lorsque la lampe à gaz était bien réglée.

La durée de chaque expérience a été beaucoup abrégée en mettant la boîte à naphtaline dans un bain d'eau qu'on portait à l'ébullition; et quand on pensait la naphtaline fondue, on retirait la boîte, on l'essuyait rapidement avec du papier buvard, on la fixait au bouchon métallique comme il a été expliqué plusieurs fois, et on la portait aussitôt dans l'étuve à vapeur préalablement chauffée par l'alcool amylique en ébullition. De cette manière, la naphtaline était déjà fondue, lorsqu'elle était mise dans l'étuve, et l'on gagnait le temps qu'elle aurait employé à se fondre dans le bain d'air chaud de l'étuve, temps qui s'élevait souvent à près de deux heures.

Pour connaître exactement les températures au-dessus

de 100 degrés, je me suis servi du thermomètre E, de 600 divisions de près d'un millimètre. Ce thermomètre, gradué par moi, a été construit par M. Fastré : il marque depuis 100 jusqu'à 200 degrés. La valeur de son degré a été trouvée en le comparant avec un autre de mes thermomètres, le thermomètre 1 de 650 divisions, qui porte ses deux points fixes, et qui peut donner la température jusqu'à 140 degrés. Après avoir vérifié avec soin les deux points fixes de ce dernier, l'étuve à vapeur étant garnie d'alcool amylique et fermée avec le couvercle à tubes de fer remplis de mercure, il fut placé dans l'un des tubes, et le thermomètre E fut mis dans l'autre tube. La comparaison des deux thermomètres fut alors facile, et se fit avec exactitude, à cause de la température constante de l'étuve; du reste, l'invariabilité de la température était accusée par les deux thermomètres qui restaient tout à fait stationnaires. Le thermomètre 1 marquait $552^d,2$ ou $124^\circ,32$, tandis que le thermomètre E était à $205^d,7$. Un autre thermomètre placé dans l'air, au-dessus du couvercle de l'étuve à vapeur, entre les tiges des thermomètres 1 et E, a donné 32 degrés pour la correction provenant de ce que ces tiges n'étaient pas suffisamment enfoncées dans les tubes de fer. Il résultait de cette comparaison que, pour le thermomètre E, $205^d,7$ correspondaient à $125^\circ,806$, toute correction faite. J'ai ensuite déterminé le point 100 de ce thermomètre E, et j'ai trouvé que, dans la vapeur d'eau bouillante, à $98^\circ,752$, il marquait $61^d,0$, de sorte que l'on avait :

$$\begin{array}{rrcr} & 205^d,7 & = & 125^\circ,806 \\ & 61^d,0 & = & 98^\circ,752 \\ \hline \text{d'où} & 144^d,7 & = & 27^\circ,054 \end{array}$$

On en déduit que 1 degré est égal à $5^d,348$, et que 1 division est égale à $0^\circ,187$.

Supposons qu'on porte la boîte n° 1, qui renferme $41^{gr},352$ de naphtaline, à une température T notablement

supérieure à la température de fusion de cette substance, et qu'on la plonge dans le bain d'eau froide du calorimètre, on aura évidemment

$$(32)\quad mC(T-\tau)+ml+mc(\tau-\theta)+b(T-\theta)=(p+k)(\theta'-t),$$

en désignant par :

m, le poids de la naphtaline qui est dans la boîte;

C, sa chaleur spécifique, à l'état liquide;

T, la température (au-dessus de la fusion) à laquelle on la porte;

τ, sa température de solidification;

l, sa chaleur latente de fusion;

c, sa chaleur spécifique, à l'état solide;

θ, la température du calorimètre, lorsque le maximum est atteint;

b, la valeur en eau de la boîte qui renferme la substance;

p, le poids de l'eau introduite dans le calorimètre (nous avons dit plus haut comment on le déterminait);

k, la valeur en eau du calorimètre et de ses accessoires, qui sont le thermomètre et l'agitateur;

$\theta'-t$, l'élévation de température qu'aurait subie le calorimètre, s'il n'avait pas été influencé par les causes perturbatrices extérieures.

Cette équation exprime que *la chaleur abandonnée par la naphtaline liquide, depuis* T *jusqu'à la température de solidification, plus la chaleur latente de fusion qui redevient sensible au moment de la solidification, plus la chaleur abandonnée par la naphtaline solide, depuis la température de solidification jusqu'à la température maximum du calorimètre, est égale à la chaleur totale prise par le calorimètre.*

Si l'on porte la même boîte n° 1, contenant toujours le poids $41^{gr},352$ de naphtaline, à une température T' encore supérieure à la température de fusion de cette substance, mais inférieure à T, on aura une équation (33) tout à fait

semblable à l'équation (32) :

$$(33)\quad mC(T'-\tau)+ml+mc(\tau-\theta_{,})+b(T'-\theta_{,})=(p'+k)(\theta'-t).$$

Si de l'équation (32) on retranche l'équation (33), le terme *ml*, qui se rapporte à la chaleur latente de fusion, disparaît, et l'on obtient une équation du premier degré qui ne renferme plus qu'une inconnue, qui est C ou la chaleur spécifique de la naphtaline à l'état liquide, puisque les expériences déjà décrites ont fait connaître *c* ou la chaleur spécifique de ce corps à l'état solide. Cette nouvelle équation fera donc connaître C. Dès que cette quantité est déterminée, en substituant sa valeur numérique dans l'une des équations (32) et (33), on en déduit facilement la valeur de *l* ou la chaleur latente de fusion de la naphtaline.

Telle est la méthode que nous avons suivie pour arriver à la connaissance de C et de *l*. Nous l'avons pratiquée en mettant la même quantité d'eau dans le calorimètre, autant que possible, et en faisant varier au contraire la température T et le poids de naphtaline employé.

La quantité d'eau employée dans les trente expériences que je vais décrire, a été de 533 à 534 grammes : pour la contenir, j'ai dû changer le vase des mélanges, et le remplacer par un vase plus grand. Le poids de ce vase, augmenté du poids de l'agitateur circulaire, est égal à 67^{gr},5285 ; sa valeur en eau, en prenant 0,0939 pour la chaleur spécifique du laiton, est 6^{gr},3409. Ajoutant à ce nombre la valeur en eau du thermomètre du calorimètre, ou 0^{gr},8428, on avait 7^{gr},1837 pour la valeur en eau du calorimètre et de ses accessoires.

Les boîtes n° 1 et n° 2 reçurent de légères modifications. Comme on devait les porter à la température de 126 degrés, elles furent examinées avec soin; on remit un poids connu de soudure dans les parties qui paraissaient moins bien soudées.

Dans la boîte n° 3 on introduisit un peu plus de naphta-

line, de telle sorte que le poids de cette substance s'éleva à $69^{gr},6675$. Après tout arrangement, le poids de laiton qui formait cette boîte était de $38^{gr},148$, et le poids de toute la soudure de $2^{gr},6265$. J'ai apporté à toutes ces modifications les soins les plus minutieux, analogues à ceux que j'avais pris pour la construction des boîtes elles-mêmes. Tout arrangement terminé, la valeur en eau, déterminée par le calcul, s'est trouvée égale à $3^{gr},6891$ pour la boîte n° 2, et égale à $2^{gr},8103$ pour la boîte n° 1.

Les cinq expériences faites vers 126 degrés, avec la boîte n° 1, ont donné les résultats suivants :

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
m ..	41,352	41,352	41,352	41,352	41,352
T....	126°,84	126°,88	126°,60	126°,84	126°,90
τ....	79°,91	79,91	79,91	79,91	79,91
c....	0,3249	0,3249	0,3249	0,3249	0,3249
θ. ..	23,28	22,88	23,02	23,11	23,06
b....	2,8103	2,8103	2,8103	2,8103	2,8103
p....	533,390	533,635	533,423	533,880	533,540
k....	7,1837	7,1837	7,1837	7,1837	7,1837
$\theta' - t$.	6°,17	6°,18	6°,18	6°,17	6°,18

Si l'on substitue ces données dans l'équation (32), et si l'on effectue les calculs, on arrive aux cinq équations :

(1) $\quad 1940,659 \times C + ml = 2283,4663,$

(2) $\quad 1942,304 \times C + ml = 2233,7756,$

(3) $\quad 1943,13 \times C + ml = 2284,6839,$

(4) $\quad 1940,659 \times C + ml = 2283,7276,$

(5) $\quad 1943,13 \times C + ml = 2285,4425.$

J'ai fait aussi cinq expériences avec la boîte n° 1, renfermant toujours le même poids de naphtaline, $41^{gr},352$, à une température voisine de 100 degrés. Je les ai faites, en me servant de mon étuve à vapeur; j'avais mis 2 litres d'eau distillée dans la cornue de cuivre. Après avoir bien réglé la lampe à gaz, j'ai obtenu une ébullition très-régu-

lière sous la pression atmosphérique, et par suite une température constante. Comme je l'ai déjà dit, dans ces conditions, l'appareil fonctionne sans exiger presque de surveillance. Le transport de la boîte n° 1 dans le bain froid du vase des mélanges s'exécute avec la plus grande facilité, au moment de l'expérience calorimétrique; et bien que je fusse habitué à me servir de l'appareil des chaleurs spécifiques de M. Regnault, je trouvai mon étuve à vapeur plus commode. Du reste, il importait que les expériences à 100 degrés fussent faites dans les mêmes circonstances que les expériences à 126 degrés, ce qui rendait nécessaire l'usage de mon étuve. Voici les résultats qu'elles ont donnés :

	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
m...	41,352	41,352	41,352	41,352	31,352
T...	98°,83	98°,79	98°,79	98°,85	98°,86
τ...	79,91	79,91	79,71	79,91	79,91
c....	0,3249	0,3249	0,3249	0,3249	0,3249
θ....	22°,06	22,01	22,01	22,23	22,04
b....	2,8103	2,8103	2,8103	2,8103	2,8103
p....	533,810	535,250	535,455	533,608	533,713
k....	7,1837	7,1837	7,1837	7,1837	7,1837
$\theta'-t$.	5,16	5,17	5,17	5,17	5,17

La substitution de ces valeurs dans l'équation (33) a conduit, toute réduction faite, aux équations

(6) $782{,}3797 \times C + ml = 1798{,}5513,$

(7) $780{,}7257 \times C + ml = 1800{,}3655,$

(8) $780{,}7257 \times C + ml = 1801{,}4355,$

(9) $783{,}2067 \times C + ml = 1805{,}6219,$

(10) $783{,}2067 \times C + ml = 1803{,}022.$

Enfin, cinq expériences ont été encore faites avec la boîte n° 1 et par conséquent avec le même poids de naphtaline à 87 degrés : c'est 7 degrés à peu près au-dessus de la température de fusion de cette substance, température qui est de

80 degrés. La température de 87 degrés s'obtenait en versant 2 litres d'alcool amylique brut, tel que je l'ai trouvé dans le commerce, dans la cornue de cuivre de l'étuve à vapeur. J'ai été surpris de la constance des températures que me donnait la vapeur de ce liquide ; avec lui, j'ai trouvé les résultats suivants :

	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)
m...	41,352	41,352	41,352	41,352	41,352
T....	87°,41	87,41	87,45	87,41	87,81
τ....	79,71	79,81	79,91	79,91	79,91
c....	0,3249	0,3249	0,3249	0,3249	0,3249
θ....	20,91	20,77	20,96	21,10	20,73
b....	2,8103	2,8103	2,8103	2,8103	2,8103
p....	533,797	533,945	533,935	533,400	533,755
k....	7,1837	7,1837	7,1837	7,1837	7,1837
$\theta'-t$.	4°,77	4,78	4,77	4,77	4,78

Ces résultats ont conduit aux cinq équations :

(11) $310,14 \times C + ml = 1600,9126$,

(12) $310,14 \times C + ml = 1604,7562$,

(13) $311,794 \times C + ml = 1602,2725$.

(14) $310,14 \times C + ml = 1602,1063$,

(15) $310,14 \times C + ml = 1603,1982$.

Maintenant, en combinant par voie de soustraction l'une des cinq premières équations avec l'une des cinq suivantes, j'ai pu déterminer d'abord C entre 100 et 126 degrés, et par suite la chaleur latente de fusion l.

L'élimination de ml entre les équations (1) et (6) donne

$$1158,2793 \times C = 484,9150, \quad \text{d'où} \quad C = 0,418651.$$

La substitution de cette valeur de C dans l'une de ces deux équations, dans la première par exemple, donne

$$l = 35,5729.$$

On tire des équations (2) et (7)

$$1161,5783 \times C = 483,4101,$$

d'où

$$C = 0,416166 \quad \text{et} \quad l = 35,68036;$$

des équations (3) et (8)

$$1162,4043 \times C = 483,2584,$$

d'où

$$C = 0,415732 \quad \text{et} \quad l = 35,71442;$$

des équations (4) et (9)

$$1159,4523 \times C = 478,1057,$$

d'où

$$C = 0,413067 \quad \text{et} \quad l = 35,8413;$$

des équations (5) et (10)

$$1159,9233 \times C = 482,4205,$$

d'où

$$C = 0,412907 \quad \text{et} \quad l = 35,72453.$$

La moyenne des valeurs de C est 0,4159, et la moyenne des valeurs de *l* est 35,7067.

Les cinq premières équations ont aussi été combinées par voie de soustraction avec les cinq dernières, de manière à obtenir la chaleur spécifique de la naphtaline liquide, entre 126 et 87 degrés, et par suite sa chaleur latente de fusion.

On tire des équations (2) et (11)

$$1632,164 \times C = 682,8630,$$

d'où

$$C = 0,418379 \quad \text{et} \quad l = 35,57644;$$

des équations (1) et (12)

$$1630,519 \times C = 678,7101,$$

d'où

$$C = 0,416254 \quad \text{et} \quad l = 35,68532;$$

des équations (3) et (13)

$$1631,336 \times C = 682,4114,$$

d'où

$$C = 0,418314 \quad \text{et} \quad l = 35,59307\,;$$

des équations (4) et (14)

$$1630,519 \times C = 681,6213,$$

d'où

$$C = 0,418039 \quad \text{et} \quad l = 35,60801\,;$$

des équations (5) et (15)

$$1632 \times C = 682,2443,$$

d'où

$$C = 0,417788 \quad \text{et} \quad l = 35,63613.$$

La moyenne des valeurs de C est 0,4177, et la moyenne des valeurs de l est 35,6198. Les valeurs précédemment trouvées sont $C = 0,4159$, et $l = 35,7067$; elles s'accordent assez bien avec les dernières. Je leur accorde plus de confiance, parce qu'à 87 degrés on se trouve un peu près du point de fusion de la substance, et parce que les petites pertes de chaleur qu'éprouvait la boîte n° 1, dans son transport de l'étuve à vapeur au calorimètre, sont plus comparables entre elles à 100 et à 126 degrés, ainsi qu'il résulte de plusieurs essais qui seront rapportés plus tard.

Pour me mettre à l'abri de toute erreur, et pour contrôler les résultats précédents, j'ai fait avec la boîte n° 2 quinze expériences entièrement semblables à celles qui avaient été exécutées avec la boîte n° 1.

Voici les données des cinq expériences faites à 126 degrés, avec la boîte n° 2.

	(16)	(17)	(18)	(19)	(20)
m...	69,6675	69,6675	69,6675	69,6675	69,6675
T ...	127°,38	127,39	127,40	127,40	127,43
t....	79,91	79,91	79,91	79,91	79,91
c....	0,3249	0,3249	0,3249	0,3249	0,3249
θ....	26,65	26,09	25,95	26,07	25,80
b....	3,6891	3,6891	3,6891	3,6891	3,6891
p....	533,822	533,393	533,445	533,555	533,265
k....	7,1837	7,1837	7,1837	7,1837	7,1837
$\theta'-t$.	10°,07	10°,11	10,11	10,11	10,12

D'où les cinq équations :

(16) $3307,117 \times C + ml = 3870,788$,
(17) $3307,814 \times C + ml = 3873,3112$,
(18) $3308,51 \times C + ml = 3870,1158$,
(19) $3308,51 \times C + ml = 3874,4056$,
(20) $3310,6 \times C + ml = 3869,6408$.

La même boîte n° 2 a été placée dans l'étuve à vapeur entretenue par 2 litres d'eau distillée, comme je l'ai décrit plus haut. Cinq expériences faites à 100 degrés ont donné :

	(21)	(22)	(23)	(24)	(25)
m...	69,6675	69,6675	69,6675	69,6675	69,6675
T...	98°,83	98°,85	98,85	98°,83	98,87
t....	79,91	79,91	79,91	79,91	79,91
c....	0,3249	0,3249	0,3249	0,3249	0,3249
θ....	25,05	25,84	25,58	25,63	25,40
b....	3,6891	3,6891	3,6891	3,6891	3,6891
p ...	533,880	533,457	533,487	533,365	532,830
k....	7,1837	7,1837	7,1837	7,1837	7,1837
$\theta'-t$.	8°,41	8,38	8,39	8,39	8,41

De là les cinq équations :

(21) $1318,109 \times C + ml = 3036,4102$,
(22) $1319,503 \times C + ml = 3037,3559$,

(23) $1319,503 \times C + ml = 3036,1706,$
(24) $1318,109 \times C + ml = 3040,243,$
(25) $1320,896 \times C + ml = 3036,645.$

Enfin, les cinq dernières expériences ont été faites avec la même boite n° 2, à 87 degrés; les données sont :

	(26)	(27)	(28)	(29)	(30)
m.....	69,6675	69,6675	69,6675	69,6675	69,6675
T.....	87°,45	87,44	87,48	87,48	87,48
τ......	79,91	79,91	79,91	79,91	79,91
c......	0,3249	0,3249	0,3249	0,3249	0,3249
θ......	23,86	24,05	23,05	23,61	23,89
b......	3,6891	3,6891	3,6891	3,6891	3,6891
p......	533,390	533,504	533,953	633,623	533,272
k.....	7,1837	7,1837	7,1837	7,1837	7,1837
$\theta' - t$..	7°,78	7,78	7,82	7,80	7,79

On en déduit les équations :

(26) $525,293 \times C + ml = 2710,1652,$
(27) $524,5964 \times C + ml = 2708,310,$
(28) $527,383 \times C + ml = 2706,9763,$
(29) $527,383 \times C + ml = 2708,3212,$
(30) $527,383 \times C + ml = 2710,286.$

Chacune des équations de (16) à (20) a été combinée par voie de soustraction avec l'une des équations de (21) à (25).

Cette combinaison a été opérée ainsi qu'il suit :

On tire des équations (16) et (21)

$$1989,008 \times C = 834,3778,$$

d'où

$$C = 0,419494 \quad \text{et} \quad l = 35,64748;$$

des équations (17) et (22)

$$1988,311 \times C = 835,9553,$$

d'où

$$C = 0,420435 \quad \text{et} \quad l = 35,63485;$$

des équations (18) et (23)

$$1989,007 \times C = 833,9452,$$

d'où

$$C = 0,419277 \quad \text{et} \quad l = 35,63976;$$

des équations (19) et (24)

$$1990,401 \times C = 834,1626,$$

d'où

$$C = 0,419093 \quad \text{et} \quad l = 35,7101;$$

des équations (20) et (25).

$$1989,704 \times C = 832,9948,$$

d'où

$$C = 0,418653 \quad \text{et} \quad l = 32,65002.$$

Il vient alors pour moyenne de C, 0,41939, entre 99 et 127 degrés, et pour moyenne de l, 35,65644. La boîte n° 1 nous a déjà donné pour moyenne de C, entre les mêmes limites de température, 0,4159, et pour moyenne de l, 35,7067.

J'ai aussi combiné par voie de soustraction chacune des équations de (16) à (20), avec l'une des équations de (26) à (30). Voici comment ces combinaisons ont été faites, et les résultats qu'elles ont fournis.

On tire des équations (16) et (26)

$$2781,824 \times C = 1160,6228,$$

d'où

$$C = 0,417217 \quad \text{et} \quad l = 35,75564;$$

des équations (17) et (27)

$$2783,2176 \times C = 1165,0012,$$

d'où

$$C = 0,418581 \quad \text{et} \quad l = 35,7229;$$

des équations (18) et (28)

$$2781,127 \times C = 1163,1395,$$

d'où

$$C = 0,418226 \text{ et } l = 35,68966;$$

des équations (19) et (29)

$$2781,127 \times C = 1166,0844,$$

d'où

$$C = 0,419285 \text{ et } l = 35,7009;$$

des équations (20) et (30)

$$2783,217 \times C = 1159,3548,$$

d'où

$$C = 0,416552 \text{ et } l = 35,7499.$$

La moyenne de $C = 0,417972$; elle se rapporte aux limites de température 87 et 127 degrés, tandis que nous avons déjà trouvé $C = 0,41939$ entre les limites 99 et 127 degrés. — Enfin la moyenne de $l = 35,7238$ au lieu du nombre 35,65644 précédemment trouvé.

En résumé, j'ai fait trente expériences calorimétriques, dans le but d'arriver à connaître la chaleur spécifique de la naphtaline à l'état liquide, et sa chaleur latente de fusion; j'en ai fait quinze avec la boîte n° 1, c'est-à-dire avec un poids de cette substance égal à $41^{gr},352$, et quinze autres avec la boîte n° 2, c'est-à-dire avec un poids de cette matière égal à $69^{gr},6675$, pour servir de vérification aux premières.

La boîte n° 1 a donné pour moyennes :

$$C = 0,4159 \text{ entre 99 et 127 degrés,}$$

d'où

$$l = 35,7067;$$

$$C = 0,417788 \text{ entre 87 et 127 degrés,}$$

d'où

$$l = 35,63613.$$

La boîte n° 2 a donné pour moyennes :

$$C = 0,418653 \text{ entre 99 et 127 degrés,}$$

d'où

$$l = 35,65002 ;$$

$$C = 0,417972 \text{ entre } 87 \text{ et } 127 \text{ degrés,}$$

d'où

$$l = 35,7238.$$

On en déduit pour moyennes totales :

$$C = 0,417577 \quad \text{et} \quad l = 35,67916.$$

Nous prendrons donc 0,4176 pour la chaleur spécifique de la naphtaline à l'état liquide, et 35,6792 pour sa chaleur latente de fusion.

Pourtant, je dirai que les expériences qui me semblent mériter le plus de confiance sont celles qui se rapportent à 99 et 127 degrés. D'abord, à 99 degrés on est plus éloigné de la fusion qu'à 87 degrés ; et bien que la naphtaline passe brusquement de l'état solide à l'état liquide, la liquidité est évidemment plus prononcée vers 100 degrés qu'à 7 degrés au-dessus de 80. Ensuite il résulte de plusieurs essais que j'ai faits, que les pertes de chaleur faites par chacune des boîtes, pendant qu'on les transporte de l'étuve à vapeur dans le calorimètre, sont assez comparables entre elles, lorsqu'on opère à 100 degrés et à 127 degrés. Dans ces essais, je me suis servi d'une boîte de laiton n° 4, semblable à la boîte n° 2. Après l'avoir remplie de naphtaline fondue, et l'avoir fermée, je reconnus, comme il a déjà été dit, qu'elle formait presque un flotteur, ce qui m'avait obligé à renoncer à son usage. C'est cette boîte qui fut ouverte à sa base supérieure ; son petit couvercle fut dessoudé, et la naphtaline ayant été fondue, j'ai pu introduire, au milieu de sa masse, un thermomètre à petit réservoir. Ensuite cette boîte fut suspendue verticalement avec des fils de fer, de manière à pouvoir être chauffée facilement avec une lampe à alcool. Une lunette horizontale était disposée devant la division du thermomètre correspondante à 100 ou à 127 degrés. Quand, avec la lampe à alcool, on avait porté la boîte remplie de

naphtaline vers 102 ou vers 130 degrés, on suivait avec la lunette le refroidissement du thermomètre qui y était plongé, et on notait de combien il s'abaissait en dix secondes, à partir soit de 99 degrés, soit de 127 degrés. On a trouvé, chaque fois, à 100 degrés un abaissement de 5 divisions ou $0^{\circ},819$, et à 127 degrés un abaissement de 1 degré. — D'un autre côté, les deux personnes qui m'ont aidé dans mes expériences ont apprécié, plusieurs fois, avec le compteur à pointage de M. Bréguet, le temps que je mettais à transporter les boîtes à naphtaline de l'étuve à vapeur dans le calorimètre, et l'ont trouvé d'environ deux secondes. Les pertes de chaleur des boîtes, pendant le transport, ne différaient donc pas beaucoup entre elles, et s'élevaient au plus à un cinquième de degré. Je n'en ai pas tenu compte, parce qu'en combinant par voie de soustraction les équations 32 et 33, les différences $(T-T')$ entraient seules dans l'équation d'où l'on déduisait C, et que les corrections auraient consisté à diminuer T et T' de quantités sensiblement égales entre elles, égales à un cinquième de degré, et fort difficiles d'ailleurs à mesurer exactement.

De la densité de la naphtaline à l'état liquide.

Voici encore quelques expériences qui montreront tout le parti que l'on peut tirer de l'étuve à vapeur dont je me suis servi avec avantage dans les recherches que je viens de décrire, et qui m'a permis de surmonter les principales difficultés attachées à ce genre de travaux. Ces expériences se rapportent à la détermination de la densité de la naphtaline à l'état liquide.

Lorsqu'on fond de la naphtaline bien pure dans un tube de verre, on obtient un liquide incolore et limpide comme de l'eau de roche. Si on le laisse refroidir, vers 80 degrés la solidification commence; et comme la chaleur latente de fusion, qui est considérable (elle dépasse 35 degrés), redevient sensible, la naphtaline reprend lentement l'état so-

lide. Pendant toute la durée de la solidification, de nombreuses bulles de gaz se dégagent, à tel point que la masse solide en est remplie. Parfois les bulles arrêtées, emprisonnées dans la substance solidifiée, en augmentent tellement le volume, que le tube se brise. Quel est ce gaz? Je crois que c'est de l'air; car, si l'on fait fondre de nouveau la substance, puis ensuite si on la laisse refroidir, il y a encore dégagement de gaz. Cette expérience, répétée autant de fois que l'on veut, réussit toujours, et sans qu'il y ait diminution de poids. Si ce gaz est de l'air, quelle est sa composition? Si ce gaz est différent, quelle est sa nature? Je me propose de revenir prochainement à l'étude de toutes ces questions. Quoi qu'il en soit, le fait du dégagement d'un gaz au moment de la solidification de la naphtaline (je ne suis pas parvenu à en priver cette substance fondue par une ébullition prolongée pendant un quart d'heure), s'oppose à la construction de thermomètres à naphtaline : au-dessus de 80 degrés, quand la matière redevient solide, le réservoir se brise fréquemment par la cause signalée ci-dessus. Pour étudier la dilatation de ce corps amené à l'état liquide, il faut donc renoncer au procédé direct. Alors j'ai songé à déterminer, à diverses températures, la densité de la naphtaline fondue; je me bornerai à décrire le procédé que je compte employer, et que j'ai déjà employé à la température de 99 degrés environ. Ce procédé, susceptible d'une assez grande exactitude, est devenu facile à suivre, avec mon étuve à vapeur, à cause de la constance des températures obtenues.

Voici ce procédé. Je me suis servi de tubes semblables aux tubes à densité de M. Regnault. La partie effilée F est un tube bien calibré, de 2 millimètres de diamètre, afin de pouvoir effleurer avec de petits papiers roulés le liquide qui remplit le réservoir E; sur ce tube on a gravé à l'acide fluorhydrique des divisions d'égale capacité. Après avoir nettoyé E à l'acide azotique bouillant, l'avoir lavé à l'eau

distillée, et l'avoir séché à l'aide de la machine pneumatique, j'y ai introduit du mercure pur, et je l'y ai fait bouillir. Cet appareil fut mis dans un des tubes de fer de l'étuve à vapeur, tube qui se trouvait alors entièrement rempli de mercure; et le thermomètre A plongeait dans l'autre tube de fer rempli aussi de mercure. L'étuve fut alors chauffée à la vapeur d'eau; la température donnée par le thermomètre A s'est trouvée égale à 99°,02, après toutes les corrections. Le mercure s'étant dilaté, on en retira une certaine quantité, et le reste affleura à 26,6 divisions à cette température de 99°,02. Le tube à densité fut enlevé, et, après son refroidissement, il fut pesé : on trouva son poids égal à 91^{gr},628. En le chauffant avec une lampe à alcool, on fit sortir encore un peu de mercure; puis en le remettant dans le tube de fer à 99°,02, le mercure a affleuré à la 11e division. Une nouvelle pesée, après refroidissement, a donné 91^{gr},032; il en est résulté 0^{gr},596 pour le poids de mercure qui à 99°,02 occupait 15,6 divisions à la partie supérieure du tube F. On a pu déduire de là le poids du mercure qui à 99°,02 remplissait une seule division. — Le poids de l'appareil vide avait été déterminé, et s'était trouvé égal à 10^{gr},629. Toutes ces données permettaient de calculer le poids du mercure qui à 99°,02 remplit l'appareil jusqu'à telle ou telle division.

Le même tube à densité fut rempli de naphtaline fondue et bouillie, puis remis dans le tube de fer. On a affleuré la naphtaline liquéfiée, à l'une des divisions du tube F, au moyen de petits morceaux de papier buvard; l'affleurement s'est trouvé par hasard à 26,6 divisions, au même point que le mercure. L'appareil plongeait entièrement dans le tube de fer, et y était maintenu au milieu du mercure par le bouchon de liége qui fermait le tube de fer, et qui fermait en même temps la partie supérieure du tube à densité. La température donnée par le thermomètre A était constamment de 99°,02. L'appareil a été retiré, et après le re-

froidissement, il a été pesé avec la naphtaline qu'il renfermait; seulement, pour en éviter la rupture, avec la lampe à alcool on fit sortir par dilatation une portion de la naphtaline dans l'évasement supérieur, avant sa solidification. En tenant compte du poids du verre, on a trouvé $5^{gr},838$ pour le poids de la naphtaline qui à $99^{\circ},02$ remplit l'appareil jusqu'à 26,6 divisions. Le poids du mercure qui, à la même température de $99^{\circ},02$, remplit le même volume, est $80^{gr},999$.

On sait que, sous le même volume, les poids de deux corps sont proportionnels à leurs densités, on aura donc

$$\frac{D}{D'} = \frac{P}{P'},$$

d'où

$$D = \frac{P \times D'}{P'},$$

en désignant par

D la densité de la naphtaline liquide à $99^{\circ},02$;

D' la densité du mercure, à la même température;

P le poids d'un certain volume de naphtaline liquide à $99^{\circ},02$;

et P' le poids du même volume de mercure, à la même température.

De plus on a aussi

$$D' = \frac{D_0}{1 + 99^{\circ},02 \times k}.$$

D_0 étant la densité du mercure à o degré, et k son coefficient de dilatation absolue, il en résulte

$$D = \frac{P \times D_0}{P'(1 + 99,02 \times k)}.$$

On a

$$D_0 = 13,596.$$

L'expérience a donné

$$P = 5,838 \quad \text{et} \quad P' = 80,999.$$

Il vient alors

$$D = 0,962628.$$

Telle est la densité de la naphtaline liquide à 99°,02. On remarquera que je n'ai fait usage, dans ce procédé, que du coefficient de dilatation absolue du mercure, et que je n'ai pas été obligé d'employer les coefficients de dilatation du verre, ce qui donne ordinairement des corrections peu exactes.

L'eau, à cette température de 99 degrés, a une densité presque égale à 0°,96; aussi si l'on fond de la naphtaline dans un tube de verre au-dessous de 100 degrés, si l'on y verse un peu d'eau, l'eau se réunit en sphères plus ou moins grosses au milieu de la naphtaline liquéfiée, de la même manière que l'huile versée dans un mélange d'alcool et d'eau, comme l'a indiqué M. Plateau. — Chauffe-t-on la naphtaline au delà de 100 degrés, les boules d'eau se transforment en vapeur, qui par sa force expansive produit de petites explosions en projetant çà et là la naphtaline elle-même.

En résumé, toutes les recherches que j'ai faites sur la naphtaline ont établi que

Sa température de solidification est 79°,91.

Sa température de fusion est la même.

Sa chaleur spécifique, à l'état solide, entre 20 et 66 degrés, = 0,3249.

Sa chaleur spécifique, à l'état solide, entre 0 et 20 degrés, = 0,3207.

Sa chaleur spécifique, à l'état liquide, entre 80 et 130 degrés, = 0,4176.

Sa chaleur latente de fusion, = 35,6792.

Sa densité, à l'état liquide, à 99°,02, = 0,9628.

M. Person, dans un travail très-étendu et très-remarquable sur les chaleurs latentes de fusion des corps, a établi,

comme l'une des conclusions de ses recherches, la formule

$$l = (n + \tau)(C - c),$$

l, chaleur latente de fusion du corps;
n, quantité constante;
τ, température de fusion;
C, chaleur spécifique du corps à l'état liquide;
c, chaleur spécifique du corps à l'état solide.

Après avoir été conduit à cette formule par diverses considérations théoriques, il a cherché à la vérifier par l'expérience. Les recherches nombreuses qu'il a faites sur l'eau, le phosphore, le soufre, l'azotate de soude, l'azotate de potasse, le chlorure de calcium et le phosphate de soude, l'ont amené à prendre $n = 160$, et la formule est devenue

$$l = (160 + \tau)(C - c).$$

Cette formule, que M. Person a proposée pour les substances non métalliques (il en a donné une autre applicable aux métaux), a causé un peu d'étonnement parmi les physiciens. Néanmoins, c'est à l'expérience seule à nous apprendre ce qu'il faut en penser, et, je dois l'avouer, mes recherches sur la naphtaline ont été entreprises dans le but, ou de confirmer cette formule, ou de signaler des cas où elle cesse d'être applicable. En y substituant les nombres trouvés ci-dessus, $\tau = 79,91$, $C = 0,4176$, et $c = 0,3207$, il vient $l = 23,2473$: l'expérience m'a donné $l = 35,6792$.

Du reste, les résultats trouvés par M. Regnault dans ses recherches sur les chaleurs spécifiques du brome et sur la chaleur latente de fusion de cette substance (*Annales de Chimie et de Physique*, tome XXVI), échappent aussi à cette formule. Pour ce corps, M. Regnault a obtenu $\tau = -7°,32$, $C = 0,108$ entre $+6$ degrés et $+14$ degrés, et $c = 0,08432$. La substitution de ces nombres dans la

formule conduit à $l = 3,4632$, tandis que l'expérience a donné $l = 16,185$.

Il est encore à remarquer que la chaleur spécifique des corps varie avec la température, et que par conséquent, C et c variant dans la formule, l devrait varier aussi; or, si la chaleur latente d'un corps varie avec la température, ce qui paraît arriver quand le corps éprouve la surfusion, ses variations sont beaucoup moindres que celles de C et c. Quand on prend $c = 0,1699$ pour le phosphore, et $c = 0,4727$ pour l'eau, nombres qui résultent des expériences faites par M. Regnault entre -78 et 10 degrés, la formule de M. Person donne $l = 7,0653$ au lieu de 5,034, chaleur latente de fusion du phosphore, et $l = 85,968$ au lieu du nombre connu 79, qui représente la chaleur latente de fusion de la glace.

Toutes ces divergences réclament de nouvelles expériences sur les chaleurs latentes de fusion des corps. Les découvertes récentes de la chimie organique nous ont appris à connaître un assez grand nombre de substances solides qui, comme la naphtaline, fondent à une température qui n'est pas très-élevée, et dont l'étude n'est pas d'un accès trop difficile. Il me semble qu'il y a un certain intérêt à examiner avec soin leurs propriétés physiques, particulièrement leurs chaleurs spécifiques à l'état solide et à l'état liquide, et d'en déduire leur calorique de fluidité; c'est ce que je me propose de faire, avec le secours de mon étuve à vapeur à température constante.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Transformation du sesquichlorure et du protochlorure de carbone en acide oxalique; par M. A. Geuther (1).

Lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours au bain d'huile à 210 ou 220 degrés un mélange de sesquichlorure de carbone C^4Cl^6 avec de l'hydrate de potasse en poudre dans le rapport de 1 équivalent du premier corps et de 8 équivalents du second, il se forme du chlorure de potassium et de l'oxalate de potasse sans produits accessoires (2). Cette réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^4Cl^6 + 8KO, HO = K^2O^2, C^4O^6 + 6KCl + 8HO.$$

Lorsqu'on chauffe pendant quelque temps à 200 degrés 1 équivalent de protochlorure de carbone C^4Cl^4 avec au moins 6 équivalents d'hydrate de potasse en poudre, il se forme également de l'oxalate de potasse et il se dégage de l'hydrogène :

$$C^4Cl^4 + 6KO, HO = K^2O^2, C^4O^6 + 4KCl + 4HO + 2H.$$

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome CXI, page 174 (nouvelle série, tome XXXV); août 1859.

(2) L'auteur fait remarquer dans une note que la formation d'acide oxalique par l'action du sesquichlorure de carbone sur une solution alcoolique de potasse a été mentionnée par M. Berthelot (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LIV, page 87).

Sur l'action des acides sur le glycol (second Mémoire);
par M. Maxwell Simpson (1).

Un procédé facile pour préparer la chloracétine du glycol consiste à traiter le glycol monoacétique, maintenu à 100 degrés au bain-marie, par un courant de gaz chlorhydrique sec. On ajoute de l'eau au produit de la réaction, on lave le liquide oléagineux précipité, on le déshydrate par le chlorure de calcium et on le distille. La choracétine du glycol passe entre 144 et 146 degrés. La réaction qui donne naissance à ce corps peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^4 \\ C^4 H^3 O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^4 + H\,Cl = \left\{\begin{matrix} C^4 H^4 \\ C^4 H^3 O^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix} + 2\,HO.$$

L'expérience a donné le nombre 4,369 pour la densité de vapeur de la chloracétine du glycol. Lorsqu'on traite ce corps par une solution de potasse, il donne de l'oxyde d'éthylène et non pas du glycol.

Butyro-acétate de glycol (2). — Ce composé se forme par la réaction de quantités équivalentes de butyrate d'argent et de chloracétine du glycol.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4 H^4 \\ C^4 H^3 O^2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} O^2 \\ Cl \end{matrix}}_{\text{Chloracétine.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^8 H^7 O^2 \\ Ag \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Butyrate d'argent.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4 H^4 \\ C^4 H^3 O^2 \\ C^8 H^7 O^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Butyro-acétate de glycol.}} + Ag\,Cl.$$

On traite le produit par l'éther et on distille. Le butyro-acétate passe entre 208 et 215 degrés. Sa composition est

(1) Voyez SIMPSON, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LVI, p. 355.

(2) Je pense qu'il serait plus convenable de nommer ce composé *glycol butyro-acétique* ou *butyro-acétate d'oxyde d'éthylène*. (A. W.)

exprimée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^4 \\ C^4 H^3 O^2 \\ C^8 H^7 O^2 \end{matrix}\right\} O^4.$$

Sa saveur est amère et piquante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Il est plus dense que l'eau. C'est un corps très-stable; que la potasse bouillante ne décompose que difficilement.

Chlorobutyrate de glycol. — On prépare ce composé, comme son homologue, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers un mélange de quantités équivalentes d'acide butyrique et de glycol maintenu à la température de 100 degrés. Quand la réaction est terminée, le produit est lavé à l'eau, séché sur le chlorure de calcium et distillé. La chlorobutyrine du glycol passe entre 175 et 182 degrés. C'est un liquide incolore, possédant une saveur piquante et un peu amère. Il bout à 180 degrés. Sa densité à 0 degré est de 1,0854. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Difficilement décomposable par une solution aqueuse de potasse, il se décompose aisément par la potasse solide en chlorure de potassium, butyrate de potasse et oxyde d'éthylène. Sa composition est représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^6 \\ C^8 H^7 O^2 \end{matrix}\right\} O^2. \\ Cl$$

Il prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + \left\{\begin{matrix} C^8 H^7 O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 + HCl = \left\{\begin{matrix} C^4 H^4 \\ C^8 H^7 O^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 4\,HO. \\ Cl$$

En réagissant sur l'acétate d'argent, la chlorobutyrine du glycol donne du chlorure d'argent et de l'acétobutyrate de glycol, éther double identique à celui qui a été décrit plus haut.

Chlorobenzoïne de glycol. — On a obtenu ce composé en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur un mélange de glycol et d'acide benzoïque maintenu à 100 degrés. La réaction étant terminée, l'excès d'acide benzoïque a été enlevé par des lavages à l'eau chaude. Finalement le produit a été dissous dans l'alcool et précipité par l'eau. On l'a desséché dans le vide sur l'acide sulfurique. Une autre portion a été distillée. On a recueilli ce qui a passé entre 260 et 270 degrés. La chlorobenzoïne est un liquide doué d'une saveur piquante et un peu amère. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'hydrate de potasse la décompose comme les composés précédents. Elle renferme

$$\left.\begin{matrix} C^4\,H^4 \\ C^{14}\,H^5\,O^2 \end{matrix}\right\} O^2. \atop Cl$$

Action de l'acide iodhydrique sur le glycol. — L'acide iodhydrique est absorbé énergiquement par le glycol, avec dégagement de chaleur. Le liquide devient épais, et est noirci par l'iode mis en liberté. Celui-ci étant enlevé par la potasse, il reste des cristaux blancs qui constituent l'iodure d'éthylène. La réaction suivante donne naissance à ce corps :

$$\left.\begin{matrix} C^4\,H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^2 + 2\,HI = C^4\,H^4\,I^2 + 4\,HO.$$

Pendant que l'on fait passer le gaz iodhydrique à travers le glycol, si l'on empêche le liquide de s'échauffer en plongeant dans l'eau froide le vase qui le renferme, on obtient un produit liquide coloré en brun qui renferme, selon toute probabilité, l'iodhydrine du glycol, correspondant à la chlorhydrine du glycol $\left.\begin{matrix} C^4\,H^4 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 \atop Cl$ découverte par M. Wurtz. Il a été impossible de préparer l'iodhydrine du glycol à l'état de pureté, ce composé étant soluble dans l'eau

et

$$2\,C^6H^6O^2 + 2\,H = 2\,HO + C^{12}H^{12}O^2 \text{ (1)}.$$

Acétone. Pinacone.

La formule

$$C^{12}H^{12}O^2$$

montre que la pinacone prend naissance par la désoxydation qu'éprouve l'acétone sous l'influence du sodium. La soude produite réagit sur une portion de l'acétone en lui enlevant de l'eau et en la transformant en une substance oléagineuse. La plus grande partie de cette huile passe entre 205 et 210 degrés. C'est de la phorone (2).

Constitution de l'acétone. — En ce qui concerne la constitution de l'acétone, l'auteur se rattache à l'idée que ce corps est de l'aldéhyde, dans laquelle 1 atome d'hydrogène est remplacé par du méthyle. Il fait remarquer que cette idée a été énoncée pour la première fois par M. Lœwig (3). Si l'acétone est de la méthylaldéhyde, elle doit renfermer le radical méthyle uni au radical acétyle

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}.$$

L'auteur considère le radical acétyle lui-même comme formé de $C^2(C^2H^3)O^2$, et exprime en conséquence la constitution de l'acétone par la formule rationnelle

$$\left.\begin{matrix} C^2(C^2H^3)O^2 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\}.$$

Il entre à cet égard dans des développements que nous ne pouvons reproduire ici.

Produits chlorés de l'acétone. — Le corps décrit dans un Mémoire précédent, sous le non d'*acétone quintichlo-*

(1) Ou plus simplement par l'équation suivante :

$$2\,C^6H^6O^2 + Na^2 = 2\,NaO + C^{12}H^{12}O^2. \qquad \text{(A. W.)}$$

(2) Fittig, *loco citato*, pages 243 et 244.

(3) *Poggendorff's Annalen*, tome L, page 299.

rée (1) se forme par l'action d'un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique sur un grand nombre de substances organiques, telles que les acides quinique, citrique, gallique, pyrogallique, salicylique, la quinone, l'acide catéchique, l'indigo, la tyrosine, la chair musculaire, le blanc d'œuf, etc.

Pour l'obtenir à l'état de pureté, on a employé de l'acide quinique. On a dissous cet acide dans l'eau avec du chlorate de potasse. A la solution bouillante on a ajouté par portions de l'acide chlorhydrique concentré. Le produit recueilli dans le récipient ayant été cohobé, on a distillé de nouveau, et on a rectifié à plusieurs reprises les liquides distillés sur une petite quantité de chlorure de calcium, en recueillant chaque fois l'huile séparée. Sensiblement pur, ce corps oléagineux se prend en une masse cristalline lorsque, recouvert d'une couche d'eau, il est exposé à une température de — 4 à — 5 degrés. Dans le cas où le produit ne cristalliserait pas à cette température il faudrait l'agiter avec de l'eau glacée, décanter la solution limpide et la chauffer à 60 degrés. La plus grande partie de l'huile dissoute se sépare à cette température. On transforme le produit oléagineux dans l'hydrate cristallin en y ajoutant une petite quantité d'eau et en refroidissant fortement. Les cristaux, exprimés entre des feuilles de papier, sont fondus dans un tube. Il se forme deux couches, une supérieure aqueuse, et une inférieure oléagineuse, qu'on enlève avec une pipette pour la dessécher dans le vide. Cette matière constitue la pentachloracétone anhydre, $C^6HCl^5O^2$.

L'analyse du produit cristallin desséché à l'air conduit à la formule

$$C^6HCl^5O^2 + 8Aq.$$

La pentachloracétone est un liquide incolore possédant

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XLII, page 217; 1854.

une saveur brûlante et aromatique et une odeur particulière, ressemblant à celle du chloral. Ce liquide ne se solidifie pas à — 20 degrés, se volatilise lentement à l'air à la température ordinaire et distille à environ 190 degrés, sans décomposition à ce qu'il semble. Avec la vapeur d'eau il passe très-facilement. Sa densité est comprise entre 1, 6 et 1,7. Il produit sur le papier des taches grasses qui ne persistent point. L'eau et l'alcool le dissolvent en toutes proportions. L'acide sulfurique concentré ne le brunit pas. L'eau à 0 degré en dissout environ $\frac{1}{10}$ de son poids et de son côté la pentachloracétone dissout une certaine quantité d'eau sans changer d'aspect. Mais lorsqu'on l'expose dans cet état d'hydratation à la chaleur de la main, elle se trouble comme fait la conine hydratée. Lorsqu'on agite la pentachloracétone avec son volume ou deux fois son volume d'eau à 0 degré, elle se transforme en un hydrate cristallin, qui à l'état sec présente l'aspect du chlorate de potasse. Ces cristaux constituent des tables rhomboïdales dont les angles sont de 116° 24′ et 63° 36′. Ils fondent entre 15 et 17 degrés et se volatilisent lentement à l'air à cette température.

La solution aqueuse de pentachloracétone, saturée à 0 degré, se trouble et devient laiteuse lorsqu'on la chauffe doucement. Elle montre une réaction acide et peut être neutralisée par l'eau de baryte sans subir une décomposition apparente. Mais si l'on broie l'hydrate de pentachloracétone avec de la baryte ou de la chaux, il se développe une odeur de chloroforme. La solution alcoolique de cet hydrate s'échauffe au contact de la potasse alcoolique : il se sépare du chlorure de potassium et des paillettes d'un sel de potasse particulier.

En décomposant l'acide citrique par le chlore à la lumière solaire, M. Plantamour a obtenu, comme on sait, un corps chloré oléagineux dont il a représenté la composition par la formule

$$C^8 Cl^6 O^3.$$

Ce corps, mis en contact avec de l'eau froide, forme un hydrate, $C^8 Cl^8 O^3 + 3$ Aq. Les formules

$$C^6 Cl^6 O^2 \quad \text{et} \quad C^6 Cl^6 O^2 + 2\ \text{Aq}$$

s'accordent très-bien avec les analyses de M. Plantamour, et on peut regarder comme très-probable que le composé chloré dont il s'agit est la perchloracétone. En décomposant ce corps chloré par la potasse alcoolique, M. Plantamour a obtenu, indépendamment du chlorure de potassium, un sel de potasse cristallisé en écailles et dont il représente la composition par la formule

$$C^4 Cl^2 KO^4.$$

Il est très-probable que ce sel était du bichloracétate de potasse $\left\{ \begin{matrix} C^4 HCl^2 O^2 \\ K \end{matrix} \right\} \Theta$ (1).

On sait qu'en traitant l'acétone par le chlore sec, sir R. Kane a obtenu un corps chloré qu'il a nommé chloral mésitique, et qui représente de l'acétone dans laquelle 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par 2 atomes de chlore (2). Un procédé plus commode pour préparer cette acétone dichlorée consiste à introduire, par petites portions, du chlorate de potasse pulvérisé dans un mélange d'acétone avec deux fois son volume d'acide chlorhydrique étendu. La liqueur s'échauffe et laisse déposer bientôt l'acétone dichlorée, sous forme d'un liquide oléagineux dense.

Veut-on obtenir des produits de substitution plus riches en chlore, on fait agir ce gaz sur un mélange d'acétone et d'esprit-de-bois. M. Bouis (3) a obtenu la trichloracétone, $C^6 H^3 Cl^3 O^2$, et la tétrachloracétone, $C^6 H^2 Cl^4 O^2$, en traitant directement l'esprit-de-bois par le chlore à la lumière dif-

---

(1) $O = 8$. $\Theta = 16$.

(2) Voir *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome LVI, page 244.

(3) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXI, page 11.

fuse. Il est probable (1) que l'esprit-de-bois employé par M. Bouis renfermait de l'acétone.

Acétone-ammoniaque, *bisulfite d'acétone-ammoniaque*, *acétonine*. — Lorsque dans un mélange d'acétone et d'éther on dirige un courant de gaz ammoniac sec, on ne voit aucun produit cristallin se séparer. La liqueur étant abandonnée à l'évaporation spontanée, il reste comme résidu un produit sirupeux, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et dont l'odeur rappelle celle de l'aldéhyde-ammoniaque. La solution aqueuse de ce produit réduit le nitrate d'argent. Conservée même dans des vases bien bouchés, l'acétone-ammoniaque se décompose spontanément en dégageant de l'ammoniaque.

Lorsqu'on ajoute de l'acétone à une solution alcoolique de bisulfite d'ammoniaque, le mélange s'échauffe spontanément, et au bout de quelques instants il se précipite des paillettes brillantes d'une combinaison renfermant

$$AzH^3, 2HO, S^2O^4 + C^6H^6O^2 = \left[\begin{matrix} S^2O^2 \\ AzH^4, H \end{matrix} \right\} \Theta^2, \begin{matrix} C^2(C^2H^3)O^2 \\ C^2H^3 \end{matrix} \right].$$

Le bisulfite d'acétone-ammoniaque est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Il se décompose très-facilement en dégageant l'odeur de l'acétone et de l'acide sulfureux.

En se décomposant spontanément, l'acétone-ammoniaque dégage de l'ammoniaque et se transforme en une matière

---

(1) Nous ferons remarquer que M. Stædeler se contente de dire d'une manière générale qu'on obtient des produits chlorés de l'acétone en faisant passer du chlore à travers un mélange d'acétone et d'esprit-de-bois, et qu'il ne décrit aucune expérience précise et ne cite aucune analyse à l'appui de l'assertion qu'il émet au sujet des expériences de M. Bouis. Nous devons ajouter que les observations récentes de M. Cloëz (*Comptes rendus*, t. XLVIII, p. 642) sont d'accord avec celles de M. Bouis, sur ce point que les produits formés par l'action du chlore ou du brome sur l'alcool méthylique renferment plus de carbone que cet alcool et résultent par conséquent d'une complication moléculaire. (A. W.)

que l'on peut comparer à l'hydrobenzamide, formée dans des circonstances analogues :

$$3\,(AzH^3\,C^6H^6O^2) = AzH^3 + 6\,HO + C^{18}H^{18}Az^2.$$

De même que l'hydrobenzamide se convertit en un corps isomère, l'amarine, de même la substance dont il s'agit peut se transformer en une véritable base, l'acétonine. Cette transformation s'accomplit lentement à la température ordinaire, plus rapidement lorsqu'on chauffe à 100 degrés ou avec une solution faible de potasse. Elle n'est jamais complète et l'on n'obtient qu'une petite quantité de produit. L'acétonine $C^{18}H^{18}Az^2$ forme avec l'acide oxalique un sel acide cristallisable qui renferme $\left\{ \begin{matrix} C^4O^4 \\ C^{18}H^{19}Az^2\,H \end{matrix} \right\} \Theta^2 + 2\,Aq$ (1).

Acide acétonique. — Cet acide prend naissance dans les mêmes circonstances que l'acide formo-benzoylique. Pour le préparer, on mélange de l'acétone avec de l'acide prussique aqueux et de l'acide chlorhydrique, et on abandonne le mélange pendant quelque temps à lui-même. On fait ensuite bouillir le liquide dans un appareil convenable et on l'évapore au bain-marie. Le résidu brunâtre se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Ces cristaux, comprimés entre des feuilles de papier, sont formés par du sel ammoniac et de l'acide acétonique. L'éther leur enlève ce dernier acide et le laisse cristalliser par l'évaporation.

L'acide acétonique, $C^8H^8O^6$, est sans odeur, fortement acide. Il se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther, et se dépose de ces solutions sous forme de petits prismes incolores.

Comme l'acide lactique, l'acide acétonique se volatilise

---

(1) Nous avons déjà donné la formule de ce sel, ainsi que celle du chlorhydrate double d'acetonine et de platine, tome XLII, page 228. Nous renvoyons également à ce volume des *Annales* pour ce qui concerne la thiacétonine et la carbothiacétonine dont nous avons donné les formules.

(A. W.)

légèrement avec les vapeurs d'eau. Lorsqu'on le chauffe, il fond en un liquide incolore qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. L'acide sulfurique ne l'altère pas à froid, à chaud il le décompose avec dégagement de gaz. La potasse caustique y développe à chaud l'odeur de l'acétone. La solution d'acide acétonique, neutralisée par l'ammoniaque, réduit le nitrate d'argent.

On obtient l'acétonate de zinc, $ZnO, C^8H^7O^5 + 2\,Aq$, en faisant bouillir la solution aqueuse de l'acide avec du carbonate de zinc. Il cristallise en petites lamelles hexagonales ou en prismes. Ces cristaux sont très-peu solubles dans l'eau.

L'acétonate de baryte, $BaO, C^8H^7O^5$, peut être obtenu également sous forme de cristaux.

L'acide acétonique (1) se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acétone.}} + \underbrace{C^2AzH}_{\text{Acide prussique.}} + 4\,HO + HCl = AzH^4Cl + \underbrace{C^8H^8O^6}_{\text{Acide acétonique.}}.$$

---

(1) Je suis porté à croire que l'acide butylactique que j'ai décrit il y a quelque temps est identique avec l'acide acétonique de M. Stædeler.

(A. W.)

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la constitution des spectres électriques des vapeurs et des gaz; par M. Plücker (1).

L'importance qu'il y aurait à bien connaître les raies brillantes des spectres de la lumière électrique, afin de les substituer, dans beaucoup d'expériences, aux raies noires de la lumière solaire, a attiré l'attention de M. Plücker. Indépendamment de l'avantage qu'on trouverait dans la possibilité de reproduire les spectres électriques à volonté et à tout instant, il est une particularité des raies de la lumière électrique qui en rendrait l'emploi utile et commode dans bien des cas. Un certain nombre de spectres électriques, notamment le spectre de la lumière produite dans l'hydrogène, sont absolument discontinus et composés d'un petit nombre de faisceaux lumineux différents tout à fait homogènes, de façon qu'en élargissant la fente sur laquelle on fait arriver la lumière qui est ensuite décomposée par le prisme, on peut élargir beaucoup les raies brillantes dont le spectre est constitué, sans altérer la netteté de leurs limites. On peut ainsi expérimenter avec des lumières d'une intensité médiocre, et en visant avec la lunette du théodolithe le milieu d'une de ces bandes, on obtient la même précision que dans le cas où l'on se sert de lumière solaire. Pour les mêmes raisons, ces raies n'exigent, pour être vues,

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CVII, pages 497 et 638; août 1859.

qu'un ajustement des expériences bien moins parfait que l'ajustement nécessaire aux expériences sur la lumière solaire ; on peut les voir, par exemple, avec des prismes médiocrement homogènes ou imparfaitement transparents, et s'en servir pour étudier les propriétés optiques de substances dont on pourrait, tout au plus, mesurer assez grossièrement l'indice de réfraction par les moyens ordinaires.

M. Plücker a pris pour sources de lumière des tubes de Geissler d'un très-petit diamètre, dans lesquels on avait laissé des traces de divers gaz. Il obtenait ainsi une ligne lumineuse qu'il regardait quelquefois directement au travers d'un prisme monté sur le centre d'un théodolithe analogue à celui de Fraunhofer. D'autres fois il approchait la source de lumière de la fente du collimateur d'un goniomètre de Babinet, dont la graduation permettait de lire les demi-minutes. Cette dernière disposition permettait d'employer des tubes lumineux larges. Il suffisait que la fente fût étroite, sans qu'il fût nécessaire d'en réduire le diamètre apparent au-dessous de trois minutes.

Les spectres observés dans ces circonstances doivent être probablement considérés comme le spectre des gaz portés à l'incandescence par le passage du courant. Telle est du moins l'opinion la plus vraisemblable que l'on puisse se former du mode de production de la lumière électrique.

Hydrogène et vapeur d'eau. — Les tubes de Geissler dans lesquels on a laissé de l'hydrogène ou de la vapeur d'eau donnent des spectres parfaitement identiques, et la raison en est facile à apercevoir. La vapeur d'eau est promptement décomposée par le passage de l'électricité, l'oxygène est absorbé par le platine de l'électrode négative, et l'hydrogène seul demeure en liberté. Ce spectre est formé de trois raies brillantes qui ont à peu près les positions des trois raies C, F et G de Fraunhofer ; la première est rouge et d'un éclat éblouissant, la seconde vert-bleuâtre et encore très-brillante, la troisième violette et assez faible. Les indi-

ces de réfraction de ces trois raies par rapport au prisme de *verre pesant* dont se servait M. Plücker, ont été

$$\mu_\alpha = 1,7080,$$
$$\mu_\beta = 1,73255,$$
$$\mu_\gamma = 1,7481.$$

Par rapport au même prisme, les indices des trois raies C, F, G de Fraunhofer ont été

$$\mu_C = 1,7077,$$
$$\mu_F = 1,73255,$$
$$\mu_G = 1,7498.$$

M. Plücker s'est servi des valeurs de μ_C et de μ_G pour calculer les constantes a et b de la formule

$$\mu = a + \frac{b}{\lambda^2},$$

qui, d'après la théorie de M. Cauchy, est propre à représenter les indices de réfraction d'un même milieu en fonction de la longueur d'ondulation de la lumière, au moins d'une manière approximative. Ensuite cette formule lui a permis de calculer la longueur d'ondulation d'une lumière quelconque moins réfrangible que la raie F, en particulier de la lumière de la raie α dans le spectre de l'hydrogène. Pour calculer la longueur d'ondulation correspondante à la raie γ, il a fait usage d'une autre formule

$$\mu = a' + \frac{b'}{\lambda^2},$$

dont les constantes a' et b' avaient été déterminées au moyen des valeurs de μ_F et de μ_G. Cette deuxième formule lui a servi, dans la suite de son travail, pour trouver la longueur d'ondulation des lumières plus réfrangibles que la raie F.

Il a obtenu ainsi pour les trois raies du spectre de l'hydrogène les valeurs suivantes, exprimées en dix-millionièmes de millimètre :

$$\lambda_\alpha = 6533,$$
$$\lambda_\beta = 4843,$$
$$\lambda_\gamma = 4339.$$

Oxygène. — Dans un tube à électrodes de platine l'oxygène est promptement absorbé et les observations sont impossibles. On n'évite cet inconvénient qu'en faisant usage d'électrodes d'aluminium. On obtient ainsi un spectre où les trois raies de l'hydrogène sont souvent visibles à cause de l'humidité qu'on a pu laisser dans les tubes, mais qui contient en outre neuf raies spéciales, parmi lesquelles il en est quatre de fort brillantes. Les couleurs, les indices et les longueurs d'ondulation de ces quatre raies principales sont contenues dans le tableau suivant :

Désignation des raies.	Couleur.	Indice.	Longueur d'onde.
α	Rouge	1,7118	6150
β	Verte	1,7231	5328
γ	Verte	1,7256	5185
δ	Violette	1,7470	4367

Azote. — Le spectre de l'azote offre une particularité qui ne se retrouve dans le spectre d'aucun autre gaz. Son extrémité la plus réfrangible, depuis le rouge jusqu'au milieu du jaune, n'a pas l'apparence d'un système de raies brillantes isolées, mais celle d'un spectre continu sillonné de dix-sept raies obscures. Viennent ensuite onze raies brillantes ou plutôt onze groupes de raies brillantes, qui se prêtent mal à des déterminations précises. Aussi M. Plücker n'a-t-il mesuré les indices de réfraction et par suite les longueurs d'ondulation que pour la 3e, la 11e et la 17e raie obscure. Ces éléments sont contenus dans le tableau sui-

vant :

Désignation des raies	Couleur.	Indice.	Longueur d'onde.
3	Rouge	1,7073	6610
11	Orangé-rouge	1,7125	6089
17	Jaune	1,7166	5762

Vapeur de mercure. — Le spectre contient les raies de l'hydrogène et six raies caractéristiques. Voici les éléments relatifs aux trois principales :

Désignation des raies.	Couleur.	Indice.	Longueur d'onde.
α (double)	Jaune	1,7163	5782
		1,7166	5759
β	Verte	1,7209	5461
γ	Violette	1,7473	4359

Vapeur de sodium. — Pour obtenir le spectre de la vapeur de sodium, on a pris un tube à électrodes de platine, présentant un renflement latéral où l'on introduisait un fragment de sodium, on l'a rempli d'acide carbonique, on y a fait ensuite un vide aussi parfait que possible et on l'a fermé. Le passage de l'électricité a décomposé l'humidité demeurée dans le tube, l'oxygène, s'unissant au sodium, a formé de la soude qui a absorbé la totalité de l'acide carbonique, et on n'a obtenu que le spectre de l'hydrogène pur. Mais à peine a-t-on chauffé le sodium avec une lampe, qu'on a vu apparaître la raie caractéristique de ce métal. M. Plücker a de nouveau constaté qu'elle coïncidait absolument avec la raie D de Fraunhofer.

Vapeur de brome. — Dix-neuf raies brillantes. Le tableau suivant contient les éléments relatifs aux quatre principales :

Désignation des raies.	Couleur.	Indice.	Longueur d'onde.
α	Verte	1,7259	5169
β	Bleue	1,7339	4793
γ	Id.	1,7346	4766
δ	Id.	1,7367	4691

Chlore. — Des électrodes en aluminium sont nécessaires. On distingue dans le spectre un premier groupe α de quatre raies vertes très-rapprochées, puis une large raie verte β, qui est peut-être double, trois raies vertes très-faibles, et enfin un groupe γ de quatre raies bleues très-brillantes. Le tableau suivant contient les éléments relatifs aux milieux des trois groupes α, β, γ :

Désignation des raies.	Couleur.	Indice.	Longueur d'onde.
α	Verte	1,7211	5451
β	Id.	1,7250	5216
γ	Bleue	1,7339	4792

Vapeur de bichlorure d'étain. — Des électrodes en aluminium sont nécessaires. Le spectre présente les trois raies du chlore et cinq larges raies caractéristiques dont les éléments sont les suivants :

Désignation des raies.	Couleur.	Indice.	Longueur d'onde.
α	Rouge	1,7088	6445
β	Jaune	1,7161	5794
γ (double)	Jaune	1,7191	5584
		1,7194	5563
δ	Verte	1,7230	5333
ε	Violette	1,7418	4524

Vapeur de chlorure de silicium. — Difficile à observer. La vapeur se décompose ordinairement très-vite et l'on n'observe plus que le spectre du chlore. M. Plücker n'a pu faire d'observations que sur un seul tube. Il a obtenu dans ce cas les raies de l'hydrogène, celles du chlore et cinq raies caractéristiques. Les éléments des trois principales sont les suivants :

Désignation des raies.	Couleur.	Indice.	Longueur d'onde.
α	Rouge	1,7100	6329
β	Orangée	1,7138	5978
γ (double)	Verte	1,7282	5050
		1,7285	5036

Les deux autres raies sont des raies violettes très-sombres.

Vapeurs de chlorures divers. — Les vapeurs du chlorure de titane, du perchlorure d'antimoine, de l'oxychlorure de chrome, du chlorure de bismuth ne donnent que le spectre du chlore, par suite de leur décomposition. L'acide chlorhydrique donne d'abord à la fois le spectre du chlore et celui de l'hydrogène, mais le spectre de l'hydrogène est bientôt le seul qui persiste. Le bromure de silicium ne donne que le spectre du brome.

Acide carbonique. — Le spectre obtenu n'est pas constant. Une raie brillante rouge qu'il présente d'abord à son extrémité la moins réfrangible s'éteint peu à peu et finit par disparaître. En même temps les modifications qu'éprouvent les électrodes indiquent leur oxydation, de sorte qu'on peut présumer que le spectre qui persiste est celui de l'oxyde de carbone. Il se compose alors de sept raies caractéristiques. Le tableau suivant contient les éléments relatifs à ces raies qu'il a été possible de déterminer avec précision. On y a

ajouté en outre la raie rouge dont il vient d'être parlé et qui y est désignée par α (1).

Désignation des raies.	Couleur.	Indice.	Longueur d'onde.
α	Rouge	»	»
β (triple)	Orangée	»	»
γ	Jaune-verdâtre	1,7188	5599
δ	Verte	1,7255	5190
ε	Bleue	»	»
ζ	Violette	1,7425	4501
η	Id.	1,7454	4382
θ	Id.	»	»

Acide acétique anhydre. — On observe dans le spectre les trois raies du spectre de l'hydrogène, les quatre raies principales, β, γ, δ et ζ du spectre de l'oxyde de carbone et deux raies violettes très-faibles dont il est difficile d'indiquer l'origine. On voit par là que l'acide acétique est décomposé par le passage de l'électricité.

Alcool et éther sulfurique. — Les deux corps ne donnent encore qu'une superposition des spectres de l'hydrogène et de l'acide carbonique.

Sulfure de carbone. — On ne voit encore que les spectres de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone superposés. La formation de ces deux gaz est due à la réaction mutuelle du sulfure de carbone et de la vapeur d'eau. On voit en même temps se déposer du soufre.

Vapeur d'iode. — Des électrodes en aluminium sont nécessaires. Il convient en outre d'introduire la vapeur d'iode dans un tube d'où l'air a été chassé par un courant d'hydrogène. On aperçoit alors, entre les trois raies de l'hydro-

(1) La raie β est trop peu nettement limitée et les raies ε, θ sont trop sombres pour se prêter à des observations précises.

gène, neuf raies caractéristiques dont les éléments sont les suivants (1) :

Désignation des raies.	Couleur.	Indice.	Longueur d'onde.
α (quadruple)	Rouge	»	»
β	Orangée	1,7142	5947
γ (quadruple)	Verte	»	»
δ	Id.	1,7229	5337
ε	Id.	1,7261	5157
ζ	Bleue	1,7376	4661
η	Id.	1,7385	4629
θ	Violette	1,7443	4446
ι	Id.	1,7527	4215

Protochlorure de phosphore. — On aperçoit dans le spectre les raies du chlore et trois raies caractéristiques, dont les éléments sont les suivants :

Désignation des raies.	Couleur.	Indice.	Longueur d'onde.
α	Rouge	1,7084	6493
β	Orangée	1,7133	6024
γ	Violette	1,7397	4591

Il serait naturel d'attribuer ces trois raies à la vapeur de phosphore, si des expériences directes n'avaient montré à M. Plücker que la vapeur de phosphore arrête absolument le passage de l'électricité. La question demeure donc indéterminée.

(1) Les raies α et γ ne se prêtent pas à des déterminations précises.

De l'influence de la pression sur les propriétés optiques des cristaux biréfringents; par M. Frédéric Pfaff (1).

Les expériences de M. Pfaff ne doivent être considérées que comme un premier essai sur une question non encore étudiée, comme une constatation de faits nouveaux, et non comme une détermination de lois précises. Elles ont pu être faites, en conséquence, avec l'appareil très-simple, décrit dans tous les Traités de Physique, qui sert à rendre manifeste la double réfraction du verre comprimé, modifié de façon qu'il fût possible d'exercer la compression dans deux directions rectangulaires différentes.

Une plaque de quartz, perpendiculaire à l'axe, de 7 millimètres d'épaisseur, ayant été comprimée dans cet appareil suivant une direction rectangulaire à l'axe, les anneaux circulaires qu'elle montrait dans la lumière polarisée sont devenus d'abord elliptiques, en s'allongeant dans la direction de la compression. Un accroissement de compression leur a fait prendre la forme des lemniscates caractéristiques des cristaux à deux axes. Les foyers de ces lemniscates étaient occupés par deux petits cercles colorés, dont la couleur variait à mesure que, par suite de la compression, ces foyers s'écartaient l'un de l'autre, comme aurait varié la couleur de la tache centrale des anneaux de la plaque non comprimée par suite d'un déplacement angulaire de l'analyseur. Le quartz se rapproche donc par l'effet de la compression d'un cristal à deux axes, et la position de la droite qui joint les foyers des lemniscates indique que l'*élasticité optique augmente dans le sens de la compression* (2).

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome CVII, page 333.

(2) Cette conclusion est contraire à celle qu'énonce M. Pfaff, mais il est facile de faire voir qu'elle est seule exacte. En effet, la droite qui joint les foyers des lemniscates est dans un cristal à deux axes perpendiculaire à l'axe de moyenne élasticité. Or dans le quartz, cristal positif, l'axe de cris-

Le spath a présenté des phénomènes plus compliqués. Lorsque la pression n'est pas très-considérable, les anneaux circulaires prennent la forme d'ellipses allongées perpendiculairement à la direction de la compression, et la croix noire se décompose en deux branches d'hyperbole dont les sommets se trouvent sur l'axe de ces ellipses, et qui ont pour asymptotes une parallèle et une perpendiculaire au plan primitif de polarisation. D'ailleurs ces ellipses ne s'approchent jamais, quelle que soit la pression, de la forme caractéristique des lemniscates. On peut conclure de là que, de même que dans le quartz, *l'élasticité optique augmente dans la direction de la compression* (1).

Si la pression est rendue de plus en plus considérable, la plaque éprouve, à un certain moment, une sorte de secousse instantanée, et acquiert des propriétés optiques qui persistent après que la compression a cessé, de manière à indiquer une modification permanente de son état moléculaire. Ces propriétés tiennent à la fois de celles des cristaux à un axe et de celles du verre trempé. D'ailleurs la température et l'homogénéité des plaques ne paraissent en rien altérables.

---

tallisation est l'axe de plus petite élasticité, et toute droite perpendiculaire est un axe de plus grande élasticité. Donc, pour que la direction normale à la compression devienne l'axe de moyenne élasticité, il faut que suivant la direction même de la compression l'élasticité augmente. (V.)

(1) En effet, l'axe de cristallisation étant, dans le spath, l'axe de plus grande élasticité, il faut, pour que la direction de la compression devienne l'axe de moyenne élasticité, que l'élasticité optique augmente dans le sens de la compression. Il est remarquable que dans les substances transparentes isotropes l'élasticité optique soit au contraire *diminuée* dans le sens de la compression. (V.)

TABLE DES MATIÈRES.

Tome LVII. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. WURTZ.

Pages.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

Pl. I et *II*. — Mémoire sur l'électricité des tourmalines. — Recherches sur divers effets lumineux qui résultent de l'action de la lumière sur les corps.

Pl. III. — Étude des vibrations longitudinales des verges prismatiques libres aux deux extrémités.

Pl. IV. — Mémoire sur les franges que présente, dans la pince à tourmalines, un spath perpendiculaire placé entre deux micas d'un quart d'onde.

FIN DE LA TABLE DU TOME CINQUANTE-SEPTIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE MALLET-BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.



A

7

7

7

12

9

9

9

5

7

8

5

N.B.



